



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: Catalyse

Par :

Mr ZIOUECHE Amine

Sur le thème

Préparation de matériaux nanostructurés. Application à l'oxydation d'une molécule organique modèle

Soutenue publiquement le 04/07/2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr DIDI Mohamed Amine	Professeur	Université de Tlemcen	Président
M ^m c CHÉRIF-AOUALI Leïla	Professeur	Université de Tlemcen	Directrice de thèse
M ^m c HAMACHA Rachida	Professeur	Université Oran 1	Examinatrice
Mr SASSI Mohamed	Professeur	Université Oran 1	Examineur
M ^m c EL KORSO Sanaa	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mr BENGUEDDACH Abdelkader	Professeur	Université Oran 1	Membre Invité

*Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

DEDICACES

Je dédie ce Modest travail:

À mes très chers parents qui m'ont toujours soutenu, aimé et encouragé,

À mes chers frères, sœurs, neveux, nièces, beaux-frères, belles-sœurs

À toute ma famille et tous mes amis (es),

À tous ceux qui m'ont encouragé et soutenu durant ce travail.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique « L.C.S.C.O » de l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen.

*Je tiens à remercier le Professeur **Noureddine CHOUKCHOU-BRAHAM** pour m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance et toute ma gratitude, envers ma directrice de thèse Madame **Leïla CHÉRIF-AOUALI** Professeur à l'Université de Tlemcen, pour tous les efforts qu'elle a consentis tout au long de l'élaboration de ce travail. Je la remercie énormément pour la confiance, la liberté qu'elle m'a accordées ainsi que pour ses précieux conseils, sa disponibilité et les encouragements qu'elle a su me prodiguer jusqu'au dernier jour. Ses qualités professionnelles et humaines ont été toujours présentes pour me motiver durant cette thèse. Qu'elle trouve ici l'expression de mon profond respect.*

*Mes plus vifs remerciements vont à Monsieur **Mohamed Amine DIDI** Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il me fait en présidant le Jury de ce travail.*

*Je voudrais également adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur **Abdelkader BENGUEDDACH** Professeur à l'Université Oran 1, pour l'honneur qu'il me fait en jugeant ce travail.*

Je tiens à remercier très sincèrement Madame Rachida HAMACHA Professeur à l'Université Oran 1, pour l'honneur qu'elle me fait en jugeant ce travail.

J'exprime mes très vifs remerciements à Monsieur Mohamed SASSI, Professeur à l'université Oran 1, pour l'honneur qu'il me fait en jugeant ce travail.

Mes vifs remerciements vont également à Madame Sanaa EL KORSO Maître de conférences à l'Université de Tlemcen pour l'honneur qu'elle me fait en jugeant ce travail.

Je tiens à encore remercier Monsieur Abdelkader BENGUEDDACH, Professeur à l'Université Oran 1, pour la caractérisation de nos matériaux au sein de son laboratoire.

Mes plus vifs remerciements vont aux formidables membres du laboratoire LCSCO de l'Université de Tlemcen pour leur aide, leur soutien ainsi que pour l'agréable ambiance qui règne au sein de ce laboratoire. Je voudrais citer en particulier Noureddine BELAIDI, Mohammed BENABDALLAH et Sofiane NEGADI, pour leur disponibilité et leur aide qui m'ont été précieuses pour la réalisation de cette thèse.

Enfin, j'adresse mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Table des matières

Introduction générale	1
CHAPITRE I	
RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES MATERIAUX	
NANOSTRUCTURES	
I. Introduction	5
II. Les matériaux microporeux « les zéolithes ».....	5
II.1. Généralités	5
II.2. La zéolithe ZSM-5 de type structural MFI	6
II.2.1. Définition	6
II.2.2. Méthodes de synthèse des zéolithes du type ZSM-5	7
II.2.3. Mécanismes de formation de la zéolithe ZSM-5	8
III. Matériaux mésoporeux	10
III.1. Introduction	10
III.2. Mécanismes d'hydrolyse-condensation du tétraéthoxysilane (TEOS)	11
III.3. Interaction entre le surfactant et le précurseur silicique	14
III.3.1. Mécanisme S^+T^- (voie de synthèse "Mobil")	14
III.3.2. Mécanisme (S^+T^+)	14
III.3.3. Mécanismes $(S^+X^+T^+)$	14
III.3.4. Mécanisme (SX^+T^+)	15
III.3.5. Mécanisme (S^0T^0)	15
III.3.6. Mécanisme $(S^0H^+)(XT^+)$	15
III.4. Matériaux mésoporeux SBA-15	15
III.4.1. Protocole de synthèse	15
III.4.2. Mécanisme de formation du matériau SBA-15	16
III.4.3. Influence des conditions opératoires sur l'évolution structurale et texturale du matériau mésoporeux SBA-15	17
III.4.3.1. Influence du rapport « TEOS/P123 »	17
III.4.3.2. Influence de la source de la silice	17
III.4.3.3. Influence de la longueur des chaînes du tribloc copolymère	17
III.4.3.4. Influence de la température	19
III.4.3.5. Influence du pH du milieu réactionnel	20
III.4.4. Méthodes d'élimination de l'agent structurant	20
III.5. Matériaux mésoporeux zéolithiques	21

III.6. Matériaux mésoporeux non siliciques	23
III.7. Application des matériaux mésoporeux	28
IV. Conclusion	31
Références bibliographiques	32

CHAPITRE II

PRÉPARATION DES CATALYSEURS NANOSTRUCTURÉS ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

I. Produits utilisées	39
II. Synthèse de manganosilicates et de cobaltsilicates mésoporeux	40
II.1. Préparation des matériaux Mn/SBA-15(n) par voie post-synthétique	40
II.1.1. Synthèse du matériau mésoporeux SBA-15	40
II.1.2. Synthèse des matériaux mésoporeux Mn/SBA-15(n) par voie post-synthétique	41
II.2. Préparation des matériaux Mn-SBA-15(n) par voie hydrothermale en milieu faiblement acide à pH= 6	42
II.3. Préparation des matériaux Mn-SBA-15(n) par voie hydrothermale en milieu acide à pH=3	43
II.4. Matériaux mésoporeux synthétisés par assemblage de nanoparticules Me-MFI (Me :Mn, Co) autour du copolymère tribloc P123	44
II.4.1. Matériaux mésoporeux MnSM(n)	44
II.4.2 Matériaux mésoporeux CoSM(n)	45
III. Synthèse des oxydes mésoporeux dopés à l'argent	46
III.1. Préparation du matériau mésoporeux Mn_xO_y par voie nano-moulage	46
III.2. Préparation des matériaux mésoporeux à base d'argent supporté sur Mn_xO_y	47
III.2.1. Préparation des matériaux Ag/Mn_xO_y-mes par Imprégnation à humidité naissante (WI)	47
III.2.3. Préparation des matériaux Ag/Mn_xO_y par déposition-précipitation à l'urée (DPU)	48
III.2.4. Préparation des matériaux Ag/Mn_xO_y par imprégnation en utilisant le citrate trisodique comme agent réducteur (IRC)	49
III.3. Préparation des matériaux à base d'argent supporté sur SBA-15	50
VI. Techniques de caractérisation	50
IV.1. Diffraction des Rayons X	50
IV.2. Adsorption-désorption d'azote	52
IV.2.1. Calcul de la surface spécifique : la théorie BET	55
IV.2.2. Calcul du volume poreux	56

IV.2.3. Détermination de la répartition poreuse	57
IV.3. Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse (UVRD)	59
IV.4. Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF)	60
IV.5. Test d'oxydation du cyclohexane en phase liquide	62
IV.5.1. Description du test catalytique	62
IV.5.2. Caractérisation par chromatographie en phase gaz	62
Références bibliographiques	65

CHAPITRE III

CARACTÉRISATION DE MANGANOSILICATES ET DE COBALT SILICATES MÉSOPOREUX

I. Introduction	66
II. Caractérisation des matériaux à base de Manganèse	74
II.1. Matériaux mésoporeux Mn/SBA-15 préparés par voie post-synthétique	74
II.1.1. Etude par diffraction des rayons X	74
II.1.2. Etude par adsorption-désorption d'azote	75
II.1.3. Etude par UV-Visible en réflexion diffuse	77
II.1.4. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	78
II.2. Matériaux mésoporeux Mn-SBA-15 synthétisés par voie hydrothermale en milieu faiblement acide à pH= 6	79
II.2.1. Etude par diffraction des rayons X	79
II.2.2. Etude par adsorption/désorption d'azote	81
II.2.3. Etude par UV-Visible en réflexion diffuse	83
II.2.4. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	84
II.3. Matériaux Mn-SBA-15 synthétisés par voie hydrothermale en milieu acide à pH=3	85
II.3.1. Etude par diffraction des rayons X	85
II.3.2. Etude par adsorption/désorption d'azote	86
II.3.3. Etude par UV-Visible en réflexion diffuse	88
II.3.4. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	89
II.4. Matériaux mésoporeux synthétisés par assemblage de nanoparticules Me-MFI (Me :Mn, Co) autour du copolymère tribloc P123	90
A- Matériaux mésoporeux MnSM	90
II.4.1.A. Etude par diffraction des rayons X	90
II.4.2.A. Etude par adsorption-désorption d'azote	92
II.4.3.A. Etude par UV-Visible en réflexion diffuse	93
II.4.4.A. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	94

B- Matériaux mésoporeux CoSM	95
II.4.1.B. Etude par diffraction des rayons X	95
II.4.2.B. Etude par adsorption-désorption d'azote	97
II.4.3.B. Etude par UV-Visible en réflexion diffuse	99
II.4.4.B. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	100
III. Conclusion	101
Références bibliographiques	103

CHAPITRE IV

CARACTERISATION DES OXYDES MESOPOREUX

DOPES A L'ARGENT

I. Généralités sur les oxydes de manganèse	108
II. Caractérisation du matériau mésoporeux Mn_xO_y	113
II.1. Etude par diffraction des rayons X	113
II.2. Etude par réduction en température programmée (H₂-RTP)	115
II.3. Etude par UV-Visible en réflexion diffuse	116
II.4. Etude par adsorption-désorption d'azote	116
III. Caractérisation des catalyseurs à base d'argent supporté sur l'oxyde de manganèse mésoporeux Mn_xO_y	118
III.1. Etude par diffraction des rayons X	118
III.2. Etude par adsorption-désorption d'azote	119
III.3. Etude par UV-Visible en réflexion diffuse	121
IV. Caractérisation des catalyseurs à base d'argent supporté sur SBA-15	125
IV.1. Etude par diffraction des rayons X	125
IV.2.2. Etude par adsorption-désorption d'azote	125
IV.2.3. Etude par UV-Visible en réflexion diffuse	128
V. Conclusion	132
Références bibliographiques	134

CHAPITRE V

OXYDATION DU CYCLOHEXANE EN PHASE LIQUIDE SUR LES

CATALYSEURS NANOSTRUCTURES

I. Introduction	139
II. Test catalytique	147
II.1 mode opératoire	147
II.2. Oxydation du cyclohexane sur les manganosilicates mésoporeux	147

II.2.1. Effet de l'eau présente dans la solution du TBHP	148
II.2.2. Effet du rapport molaire TBHP/C ₆ H ₁₂	149
II.2.3. Effet du rapport molaire Si/Mn	150
II.2.4. Effet du temps de réaction	151
II.2.5. Effet de la masse du catalyseur	152
II.2.6. Etude de la stabilité du catalyseur MnSM(20)	153
II.3. Oxydation du cyclohexane sur les catalyseurs mésoporeux CoSM(n)	154
II.4. Influence de la nature du métal sur les performances des catalyseurs mésoporeux en oxydation du cyclohexane	156
II.5. Oxydation du cyclohexane sur les catalyseurs mésoporeux dopés à l'Argent	157
II.5.1. Oxydation du cyclohexane sur les catalyseurs mésoporeux X%-Ag/Mn _x O _x	157
II.5.1.1. Effet de la teneur en Ag	157
II.5.1.2. Effet du temps de réaction	159
II.5.1.3. Effet de la masse du catalyseur	160
II.5.1.4. Etude de la stabilité des catalyseurs Ag/Mn _x O _y	161
II.5.2 Oxydation du cyclohexane sur les catalyseurs mésoporeux Ag/SBA-15	161
II.5.3. Comparaison entre les performances des catalyseurs optimaux de chaque série de catalyseurs	163
III. Conclusion	163
Références bibliographiques	165
Conclusion générale	170

Introduction générale

Introduction générale:

Les réactions d'oxydation sélective hétérogène revêtent une importance croissante pour l'industrie chimique moderne [1]. Le principal système catalytique actuellement utilisé pour l'oxydation industrielle du cyclohexane est mis en œuvre sur des catalyseurs homogènes à base de sels de cobalt à une température supérieure à 150°C et à une pression de 1–2 MPa avec moins de 10% de conversion et une sélectivité de 70–85% en cyclohexanone et cyclohexanol [2]. Toutefois, en raison des limites de ce processus, à savoir coût élevé, faible conversion, conditions de réaction sévères, séparation du catalyseur et pollution de l'environnement, différents groupes de recherche se sont orientés vers le développement de catalyseurs hétérogènes à base de métaux de transition en présence d'oxydants respectueux de l'environnement tels que l'oxygène moléculaire et les peroxydes [3-11]. La silicalite au titane (TS-1) était le premier exemple de tamis moléculaire redox, qui a présenté une activité dans l'oxydation en phase liquide d'hydrocarbures avec du peroxyde d'hydrogène sous des conditions douces [12, 13]. Le succès de la TS-1 a motivé divers groupes de recherche à étudier un large éventail de tamis moléculaires aluminosilicates mésoporeux et microporeux échangés par les métaux (M-SBA-15, M-MCM-41, M-KIT-6, M-MCM-48, M-ZSM-5, où M représente Au, Ag, V, Cr, Cu, Co, Fe, etc.), pour l'oxydation du cyclohexane [14-20].

Sur les matériaux poreux les espèces d'oxydes métalliques sont hautement dispersées ; cette haute dispersion des espèces actives est un paramètre clé dans l'oxydation assez difficile des cycloalcanes. Au cours des deux dernières décennies, un intérêt croissant est observé pour la conception et la synthèse de matériaux mésoporeux contenant des métaux et ceci afin de d'éliminer les limitations diffusionnelles rencontrées dans les zéolithes [21-24].

Dans cette même optique, les objectifs de cette thèse sont orientés vers le développement de catalyseurs mésoporeux présentant un potentiel dans l'oxydation en phase liquide du cyclohexane en présence du TBHP sous des conditions modérées.

Ce travail de recherche est divisé en deux grands volets :

Le premier volet concerne la synthèse des matériaux mésoporeux à base de manganèse et de cobalt et l'étude à l'aide des techniques de diffraction de rayons X, adsorption d'azote, spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier, UV-Visible, de leur évolution structurale et texturale selon différents modes de préparation :

- Introduction du manganèse par voie post-synthétique: Mn/SBA-15.
- Introduction du manganèse par synthèse directe: Mn-SBA-15 par ajustement de pH à 3 et à 6.

- Le matériau SBA-15 étant moins stable qu'une zéolithe, il nous a paru intéressant de préparer des matériaux mésoporeux par assemblage de nanoparticules de MeMFI (Mn ou Co) autour du copolymère tribloc $(OE)_{20}(OP)_{70}(OE)_{20}$ (OE: oxyde d'éthylène, OP: oxyde de propylène, surfactant utilisé pour la synthèse du matériau SBA-15).

Nous avons étudié l'évolution structurale et texturale de ces matériaux en fonction du rapport Si/Me (Me = Mn, Co).

- Nous avons également synthétisé le matériau mésoporeux Mn_xO_y en utilisant le matériau SBA-15 comme agent structurant via la voie solide-liquide-cristallisation, sans solvant; c'est donc un protocole écologique. Mn_xO_y et la SBA-15 ont été ensuite dopés à l'argent via différentes stratégies.

Le deuxième volet concerne l'application des matériaux préparés en réaction d'oxydation sélective du cyclohexane en phase liquide.

Ce mémoire est divisé en cinq chapitres :

- Le chapitre I regroupe les données bibliographiques concernant les matériaux nanostructurés.
- Le chapitre II décrit les synthèses de manganosilicates mésoporeux, de cobalt silicates mésoporeux et des oxydes mésoporeux dopés à l'argent ainsi que les techniques expérimentales utilisées.
- Le chapitre III et IV concernent respectivement la caractérisation de manganosilicates et de cobalt silicates mésoporeux, et des oxydes mésoporeux dopés à l'argent.
- L'oxydation sélective du cyclohexane en phase liquide en présence du TBHP sur les matériaux préparés est rapportée dans le chapitre V.

Références bibliographiques :

- [1] J.M. Thomas, R. Raja, *Chemical Communications* (2001) 675-687.
- [2] K. Weissermel, H.J. Harpe, *Industrial Organic Chemistry 3^{ème} ed*, VCH Press, Weinheiml, (1993) 239-242.
- [3] U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R.S. Cruz, M.C. Guerreiro, D. Mandelli, E.V. Spinace, E.L. Pires, *Applied Catalysis A: General* 211 (2001) 1-17.
- [4] U. Schuchardt, W.A. Carvalho, E.V. Spinace, *Synlett* 10 (1993) 713-718.
- [5] T. Tatsumi, M. Nakamura, S. Negishi, H. Tominaga, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 6 (1990) 476-477.
- [6] J. S. Reddy, S. Sivasanker, *Catalysis Letters* 11 (1991) 241-244.
- [7] P. Concepcion, A. Corma, J.M.L. Nieto, J. Perz-Pariente, *Applied Catalysis A: General* 143 (1996) 17-28.
- [8] W.A. Carvalho, P.B. Varaldo, M. Wallau, U. Schuchardt, *Zeolites* 18 (1997) 408-416.
- [9] I. Belkhir, A. Germain, F. Fajula, E. Fache, *Journal of the Chemical Society* 94 (1998) 1760-1764.
- [10] N. Perkas, Y. Kottypin, O. Palchik, A. Gedanken, S. Chandrasekaran, *Applied Catalysis A: General* 125 (2001) 125-130
- [11] E.L. Pires, J.C. Magalhaes, U. Schuchardt, *Applied Catalysis A: General* 203 (2000) 231-237.
- [12] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, *U. S. Patent* 4410501 (1983) 1-3.
- [13] M.G. Clerici, *Applied catalysis* 68 (1991) 249-261.
- [14] W. Pingping, P. Bai, K.P. Loh, X.S. Zhao, *Catalysis Today* 158 (2010) 220-227.
- [15] L. Gaomeng, R. Zhaoa, G. Qiana, Y. Qia , X. Wanga, J. Suoa, *Catalysis Letters* 97 (2004) 115-118.
- [16] S.E. Dapurkar, A. Sakthivel, P. Selvam, *New Journal of Chemistry* 27 (2003) 1184-1190.
- [17] S. Samanta, N.K. Mal, A. Bhaumik, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 236 (2005) 7-11.
- [18] H. Zhao, J.C. Zhou, H. Luo, C.Y. Zeng, D.H. Li, Y.J. Liu, *Catalysis Letters* 108 (2006) 49-54.
- [19] S.S. Reddy, B.D. Raju, A.H. Padmasri, P.K.S. Prakash, K. S. Rama Rao, *Catalysis Today* 141 (2009) 61-65.
- [20] J.Y. Wang, F.Y. Zhao, R.J. Liu, Y.Q. Hu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 279 (2008) 153-158.

- [21] A.P. Singh , T.Selvam, *Applied Catalysis A: Chemical* 113, (1996) 489-497.
- [22] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710-712
- [23] A. Sayari, *Chemistry of Materials* 8 (1996) 1840-1852
- [24] A. Taguchi, F. Schuth, *Microporous and Mesoporous Materials* 77 (2005) 1-45.

Chapitre I

Rappels bibliographiques sur les matériaux nanostructurés

I. Introduction :

La porosité fournit aux matériaux poreux une plus faible densité et des surfaces plus élevées comparativement aux matériaux denses. On distingue trois types de matériaux poreux: les matériaux microporeux (diamètre de pores < 2 nm), les matériaux mésoporeux (diamètre de pores entre 2 et 50 nm) et les matériaux macroporeux (diamètre de pores > 50 nm) [1].

Les solides microporeux et mésoporeux sont très utilisés dans les domaines de la catalyse [2-4] et de l'adsorption [5-7].

Nous décrirons dans ce chapitre les matériaux microporeux en particulier la zéolithe ZSM-5 dont les nanoparticules seront utilisées pour la synthèse de matériaux mésoporeux et les matériaux mésoporeux dans la mesure où nous allons nous-mêmes nous y intéresser.

II. Les matériaux microporeux « les zéolithes » :

II.1. Généralités :

Les zéolithes sont des structures cristallines microporeuses, les ouvertures étant généralement de la taille de 0,3 à 1,5 nm. Outre l'intérêt suscité par leur structure de pores nanométriques, ces matériaux connaissent un essor remarquable du fait qu'elles sont directement issues de la nature ou analogues aux minéraux naturels et donc ne présentent pas d'impact néfaste sur l'écosystème. Les structures des zéolithes sont décrites en détail dans plusieurs livres [8-10].

Les zéolithes sont des silicoaluminates cristallisés de formule générale $M_{x/n}^n (AlO_2)_x (SiO_2)_y, mH_2O$ (où M est un cation échangeable de valence n, soit métallique-alcalin, alcalino-terreux ou métal de transition, soit un ammonium, soit un proton), dont la structure tridimensionnelle est formée d'un enchaînement de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 , reliés entre eux par les ions O_2^- [8, 10, 11] en respectant les règles suivantes :

- ✓ tout sommet d'un tétraèdre appartient également à un autre tétraèdre.
- ✓ un tétraèdre donné ne peut partager qu'un seul sommet avec un autre tétraèdre.
- ✓ deux tétraèdres AlO_4 ne peuvent être voisins : règle de Loewenstein.

Les tétraèdres AlO_4 portent un excès de charge négative, compensé par la présence de cations alcalins ou alcalino-terreux. Ces ions peuvent être échangés par des cations monovalents ou polyvalents (éléments de transition, terre rares, etc...).

Les atomes Al et Si sont désignés par le symbole T. L'émergence de nouveaux matériaux à structure zéolithique a fait étendre la gamme d'atome T à d'autres espèces que Al et Si (Ga, B, Fe,... à la place d'Al, ou Ge, P,... à la place de Si).

Le tableau I.1 indique le rapport Si/Al des zéolithes les plus courantes. Ce rapport, indépendamment des caractéristiques structurales, détermine un ensemble de propriétés chimiques, telle que l'acidité. Lorsque le rapport Si/Al augmente, la stabilité hydrothermique ainsi que l'hydrophobicité augmentent. Selon Lowenstein, la limite inférieure du rapport atomique Si/Al est égale à 1 [12].

Tableau I.1 : Caractéristiques structurales de quelques zéolithes [12].

Symbole	Nom habituel	x ^a	Ouverture des canaux (Å)	Dimensionnalité ^b	Si/Al ^c
LTA	A	8	4,1	3	1
MFI	ZSM-5	10	5,3 x 5,6 5,1 x 5,5	3	> 10
MEL	ZSM-11	10	5,3 x 5,4	3	> 5
EUO	EU-1	10	4,1 x 5,7	1	> 20
FAU	Faujasite	12	7,4	3	> 1
LTL	L	12	7,1	1	> 2.5
MOR	Mordénite	12	6,5 x 7,0 2,6 x 5,7	1	> 5
BEA	Beta	12	5,7 x 7,7	3	> 5
EMT	EMT	12	6,9 x 7,4	3	> 4
MAZ	Omega	12	7,4	1	> 2.5
MTW	ZSM-12	12	5,5 x 6,9	1	> 10

a : nombre de liaisons T-O-T dans les anneaux

b : canaux dans une (1), deux (2) ou trois (3) directions l'espace

c : rapport atomique

II.2. La zéolithe ZSM-5 de type structural MFI :

II.2.1. Définition :

Les zéolithes MFI (Mobil Five) est une famille de zéolithes synthétiques incluant les zéolithes aluminosilicatées dénommées ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil n°5) et la zéolithe purement silicée appelée Silicalite-1 (en pratique de rapport Si/Al supérieur à 100). La formule de maille de la zéolithe MFI sous forme sodique s'écrit :

$\text{Na}_x[\text{Al}_x \text{Si}_{96-x} \text{O}_{192}]16\text{H}_2\text{O}$ avec $x < 8$.

La zéolithe ZSM-5 a été synthétisée pour la première fois par Argauer et Landolt en 1972 [13]. Le système cristallin de la zéolithe calcinée est monoclinique avec les coordonnées suivantes : $a = 13,378 \text{ \AA}$; $b = 20,113 \text{ \AA}$; $c = 19,905 \text{ \AA}$; $\beta = 90,47^\circ$ [9] .

La structure poreuse de la zéolithe MFI présente deux types de canaux à 10 oxygènes de dimensions très voisines ($5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$ et $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$) [9] interconnectés ce qui lui donne une structure tridimensionnelle. Le premier type de canaux est droit alors que le deuxième est sinusoïdal. (Figure I.1). L'interconnexion de ces deux types de canaux conduits à une pseudo cage sphérique d'environ 9 \AA de diamètre [14] .

La structure cristalline d'une zéolithe de type structural MFI est présentée en figure I.1 [15].

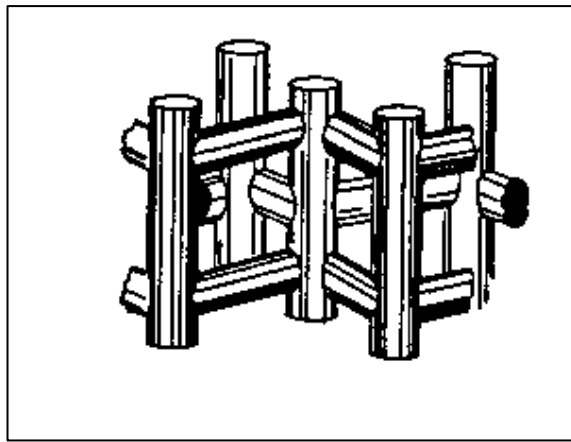


Figure I.1 : structure poreuse de la zéolithe MFI [15].

Les zéolithes de la famille MFI sont utilisées en catalyse dans l'industrie pétrolière et de plus en plus en chimie fine [16-18].

II.2.2. Méthodes de synthèse des zéolithes du type ZSM-5 :

De nombreux procédés de synthèse de la zéolithe ZSM-5 ont été développés suite au succès industriel qu'a connu ce type de zéolithe. Le procédé de base décrit par la firme mobile, repose sur la cristallisation hydrothermale d'un gel aluminosilicaté en présence de sodium et d'une solution aqueuse de tétrapropylammonium; les températures de cristallisation sont comprises entre 60 et 220°C et les temps de synthèse sont de quelques heures à plusieurs jours. La synthèse de la zéolithe ZSM-5 peut s'effectuer via différents protocoles [19] :

➤ *Méthode de cristallisation directe :*

La méthode consiste à préparer un gel contenant une source de silice (silice pure ou aluminosilicate), une source d'aluminium pur (aluminat de sodium), un agent minéralisant (OH^- ou F^-), un agent structurant (Tétrapropylammonium:TPA) et un solvant en général l'eau

diéonisée. Une fois homogénéisé, le gel est porté à sa température de cristallisation. La structure de TPA est la plus adaptée pour obtenir la zéolithe ZSM-5.

➤ **Méthode de germination :**

La méthode de germination consiste à :

- préparer un gel de nucléation (gel A) contenant une source de silice, une source d'alumine, un agent minéralisant, un agent structurant (TPA) et l'eau déionisée. Une fois homogénéisé, le gel est vieilli plusieurs jours à température ambiante.
- préparer un gel de synthèse (gel B) à partir des mêmes réactifs que le gel A à l'exception de l'agent structurant.
- rajouter au gel B fraîchement préparé, 2 à 25% en volume du gel A ; après homogénéisation le mélange est porté à sa température de cristallisation.

➤ **Méthode d'ensemencement (SEEDING) :**

Au gel de cristallisation sont ajoutés quelques grains de zéolithe pure ; cette méthode n'est pas très utilisée vu qu'elle nécessite l'emploi de zéolithes commerciales pures.

II.2.3. Mécanismes de formation de la zéolithe ZSM-5 :

Padovan et al. [20] ont montré à l'aide de différentes techniques que la cristallisation de la zéolithe ZSM-5 passe par diverses étapes :

1. destruction de la structure de la silice et formation parallèle des espèces silicates,
2. nucléation en phase liquide qui contient l'agent structurant de la ZSM-5 (TPA),
3. la silicalite cristallise initialement rapidement,
4. l'aluminium pénètre dans la structure de la silicalite engendrant la formation de la zéolithe ZSM-5.

Selon Burkett et Davis, le cation tétrapropylammonium ne doit pas être trop hydrophile pour être structurant, ces auteurs ont ainsi introduit le concept "d'hydratation hydrophobe" [15, 21, 22]; dans un premier temps, l'agent structurant s'entoure d'une sphère d'hydratation via des liaisons hydrogène. Si les molécules d'eau ont une trop forte affinité envers l'agent structurant, elles ne peuvent pas être remplacées au cours de la synthèse par les monomères et oligomères présents dans le milieu réactionnel, entraînant ainsi une inhibition du pouvoir structurant du cation TPA de l'espèce organique. Par contre si l'hydrophilie de l'agent structurant est plus faible, ce remplacement peut s'effectuer et servir de point de départ à la formation de germes zéolitiques, précurseurs aux cristaux (Figure I.2).

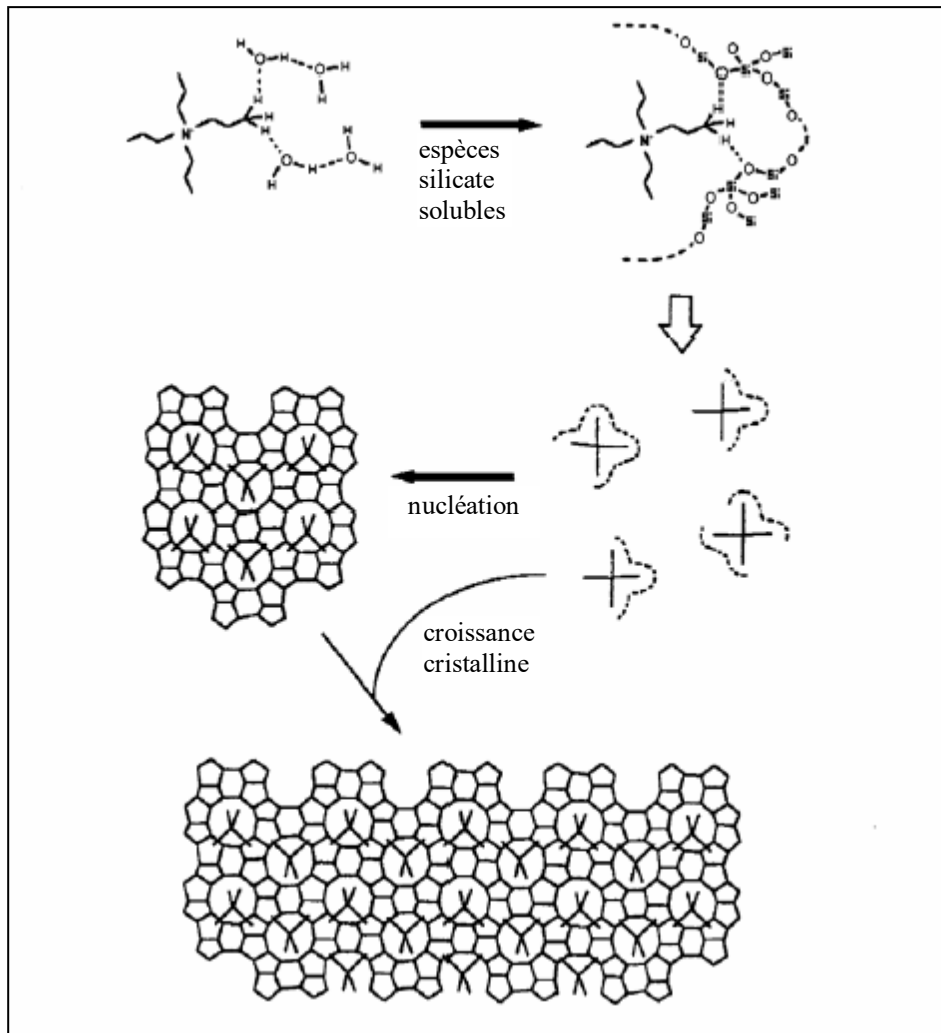


Figure I.2 : Mécanisme proposé par Burkett et Davis pour la synthèse de la zéolithe silicalite-1 [15].

En outre de l'agent structurant dont le rôle est déterminant pour l'obtention de la structure finale de la zéolithe, d'autres paramètres peuvent également intervenir tels que :

- le pH de la solution
- l'étape de mûrissement
- la température et le temps de synthèse
- l'ajout de germes cristallins
- l'agitation du milieu réactionnel

En raison de leur structure particulière, les zéolithes sont utilisées dans divers domaines tels que l'adsorption [23-26], l'échange ionique [27-31] et en catalyse notamment pour leur sélectivité de forme [32-35].

Cependant, la petite taille des pores des zéolithes peut affecter le transfert des réactifs et des produits et limiter leurs applications pour de grosses molécules. La recherche dans le domaine de

la synthèse des zéolithes est donc orientée vers l'obtention des solides à gros pores qui doivent permettre la pénétration des grosses molécules de la chimie organique.

III. Matériaux mésoporeux :

III.1. Introduction:

La première synthèse de matériaux mésoporeux ordonnés a été décrite dans un brevet américain en 1970 [36, 37]. Cependant, à cause d'un manque d'analyses, les propriétés notables de ces composés ne sont pas remarquées. Au début des années 90, le groupe japonais de Kuroda réussit à synthétiser un matériau mésoporeux à partir d'une argile nommée Kanémite possédant des couches de silices lamellaires [38, 39]. L'échange ionique entre les ions alcalins de l'argile et les molécules tensioactives, molécules hydrophobes pourvues d'une tête hydrophile chargée positivement, permet la réorganisation des couches de silices en structures hexagonales ordonnées.

En 1992, une nouvelle classe de silices mésostructurées dénommées M41S, a été obtenue par les chercheurs de la firme Mobil Oil Company [40, 41]. L'approche caractéristique pour la synthèse de ces matériaux mésoporeux est l'utilisation d'agrégats supramoléculaires de tensioactifs formant des cristaux liquides qui permettent la formation de matériaux mésoporeux par l'assemblage coopératif entre une phase inorganique et une phase organique de micelles de tensioactifs. En raison des interactions organiques-inorganiques, le concept de Template permet de fabriquer directement une réplique inorganique de la structure formée par le tensioactif en solution. Les matériaux les plus connus de cette classe sont décrits par des structures hexagonales (MCM-41) [40-46], cubiques (MCM-48) [42-46] et lamellaires (MCM-50) [43-46] (figure I.3 [44]).

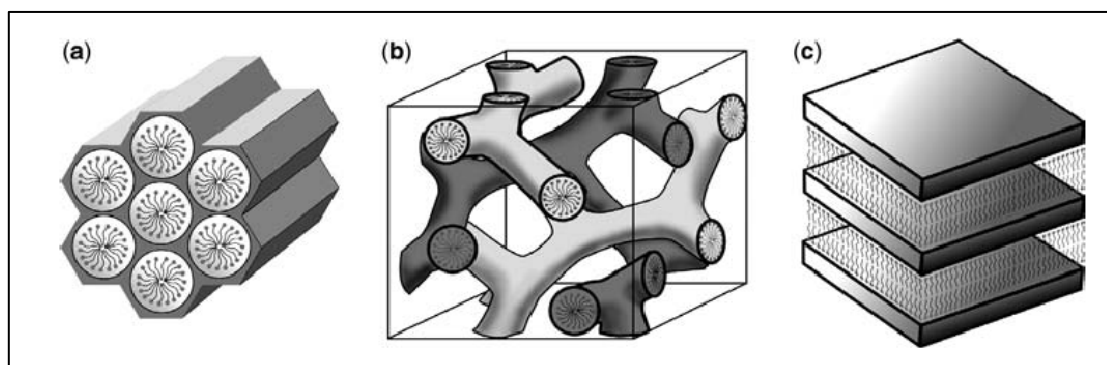


Figure I.3 : Famille de matériaux M41S : a : MCM-41 ; b : MCM-48 ; c : MCM-50 [44].

Cette nouvelle famille de composés siliciques et aluminosiliciques mésoporeux notés M41S possèdent de très hautes surfaces spécifiques (de l'ordre de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$) et des tailles de pores uniformes se situant dans une gamme de 15 à 100 Å.

En 1998 [47], en utilisant des copolymères amphiphiliques neutres (Pluronic BASF, USA) en milieu fortement acide, une nouvelle famille de matériaux mésoporeux, désignée par le générique SBA-15 a été développée par un groupe de chercheurs de l'Université de Santa-Barbara en Californie.

Afin de mieux cerner la chimie des matériaux mésoporeux, il est important de rappeler la chimie des silicates en solution aqueuse.

III.2. Mécanismes d'hydrolyse-condensation du tétraéthoxysilane (TEOS) :

Les alkoxy-silanes, tels que le tétraméthoxysilane (TMOS) et le tétraéthoxysilane (TEOS), sont largement utilisés pour la synthèse des matériaux mésoporeux siliciques [48-50].

La figure I.4 montre les réactions d'hydrolyse et de condensation de TEOS [51, 52].

L'étape d'hydrolyse a lieu par addition d'eau à la solution de TEOS sous des conditions neutres, acides ou basiques. L'étape d'hydrolyse (équation 1.1 de la figure I.4) conduit à la génération d'un groupe silanol (Si-OH). Le mécanisme d'hydrolyse dépend du catalyseur tandis que sa vitesse dépend du pH, du rapport de l'eau à l'alkoxyde et du solvant utilisé. Les alkoxy-silanes n'étant pas solubles dans l'eau, un co-solvant organique, un alcool par exemple, est couramment employé pour faciliter l'étape d'hydrolyse en mélangeant l'alkoxy-silane avec de l'eau dans le mélange réactionnel [53], ce n'est cependant pas une condition obligatoire dans la mesure où l'alcool issu de l'hydrolyse du TEOS est suffisant pour homogénéiser l'ensemble [21, 22], la réaction pouvant se développer en système biphasique initialement.

La condensation va s'effectuer dès que des groupes hydroxy sont formés suite aux réactions d'hydrolyse [54]; la condensation fait intervenir des réactions d'oxolation qui vont être à la base de la formation de ponts siloxanes, Si-O-Si [22]. Il y aura élimination d'eau ou d'alcool respectivement selon les réactions directes 1.2 et 1.3 décrites sur la figure I.4.

Il est à noter que les réactions d'hydrolyse et de condensation se poursuivent de manière concomitante, de sorte que l'hydrolyse complète de tétra-alkoxy-silane en Si(OH)_4 ne se produit pas nécessairement avant le début des réactions de condensation [51, 52, 55].

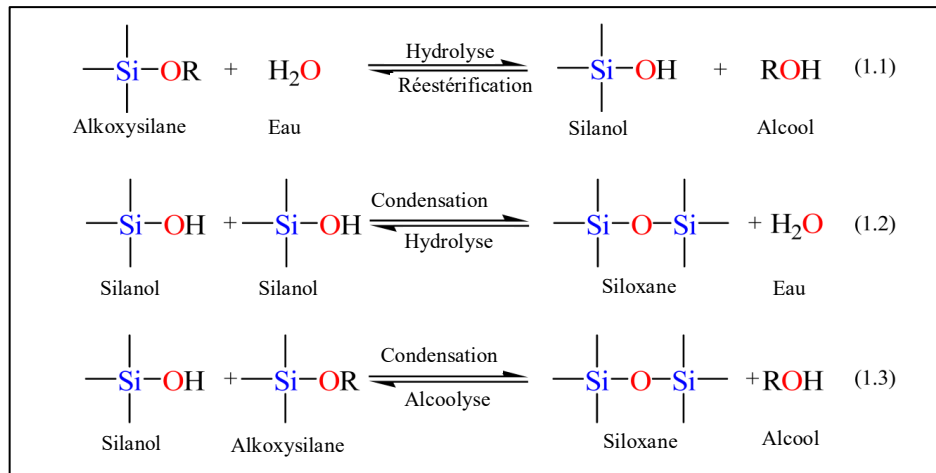


Figure I.4 : Hydrolyse d'alkoxysilane et formation de ponts $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ par oxolation [51].

Les mécanismes des réactions d'hydrolyse et de condensation sont fortement influencés par le pH du milieu.

➤ **Catalyse acide :**

En milieu acide, la première étape de l'hydrolyse est la protonation d'un des groupes alcoolate (-OR) (équation 1.4 figure I.5). L'attaque nucléophile d'une molécule d'eau a pour effet de diminuer la charge positive partielle du groupement alcoolate protonné, ce qui facilite son départ, conduisant ainsi à la formation de $(\text{RO})_3\text{Si-OH}$ (équation 1.5 figure I.5) [52]. Cette étape est l'étape déterminante de l'hydrolyse en milieu acide.

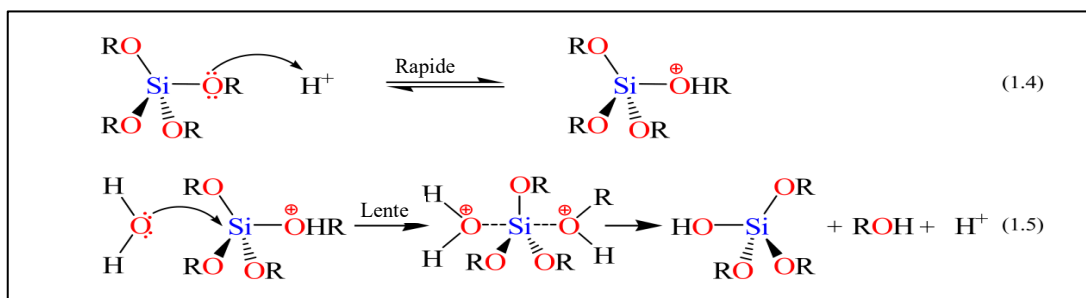


Figure I.5 : Mécanisme d'hydrolyse d'un alkoxysilane en utilisant un catalyseur acide [52]

Le mécanisme de condensation en milieu acide est représenté sur la figure I.6.

La première étape est une attaque électrophile du proton sur l'oxygène du groupe silanol. Cette attaque fait que l'oxygène du silanol devient chargé positivement. La deuxième étape est la formation d'un pont siloxane par la perte d'un cation hydronium (le catalyseur) résultant de la condensation entre un groupe silanol protonné et un groupe non protonné. Les premières étapes des réactions d'hydrolyse et de condensation sont similaires) [51, 52, 56].

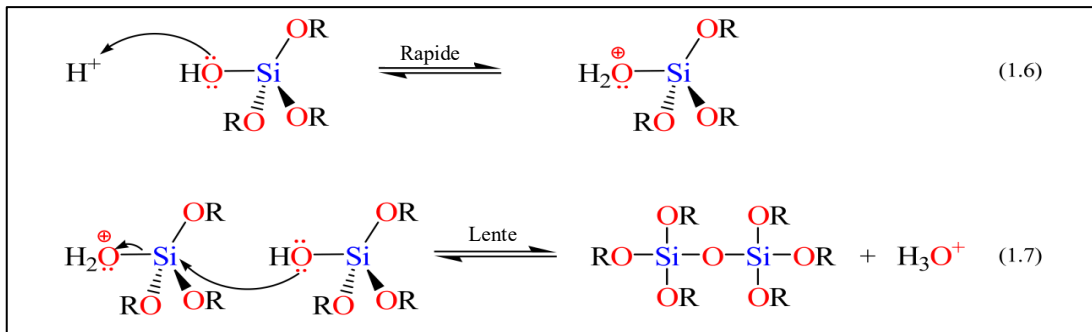


Figure I.6 : Mécanisme de condensation d'un alkoxy silane en utilisant un catalyseur acide [52].

Une étude réalisée par RMN du silicium 29 sur l'hydrolyse du TEOS en milieu acide, pour différents rapports $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ [57], a montré l'influence que pouvait avoir la teneur en eau sur la réaction. Des rapports $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ élevés entraînent une hydrolyse plus complète du précurseur alkoxy silane, avant qu'une condensation significative puisse avoir lieu.

➤ **Catalyse basique :**

Les mécanismes des réactions d'hydrolyse et de condensation sont présentés sur la figure I.7. En catalyse basique, il y a formation d'un intermédiaire pentacoordiné résultant de l'attaque nucléophile de l'ion hydroxyde sur l'atome de silicium (centre du tétraalkoxy silane) ; l'hydrolyse s'effectue selon un mécanisme de type $\text{S}_{\text{N}}2$ (équations 1.8 sur la figure I.7). L'abstraction du proton du silanol par l'ion hydroxyde est la première étape du processus de condensation conduisant à la formation de l'ion siloxyde et de l'eau (équations 1.9 figure I.7).

Une liaison siloxane est ensuite formée par l'intermédiaire de l'attaque $\text{S}_{\text{N}}2$ de l'ion siloxyde sur le silicium du silanol (équation 1.10 figure I.7). Cette dernière étape est l'étape déterminante ; le catalyseur l'ion hydroxyde est régénéré au cours de cette étape [51, 52, 56].

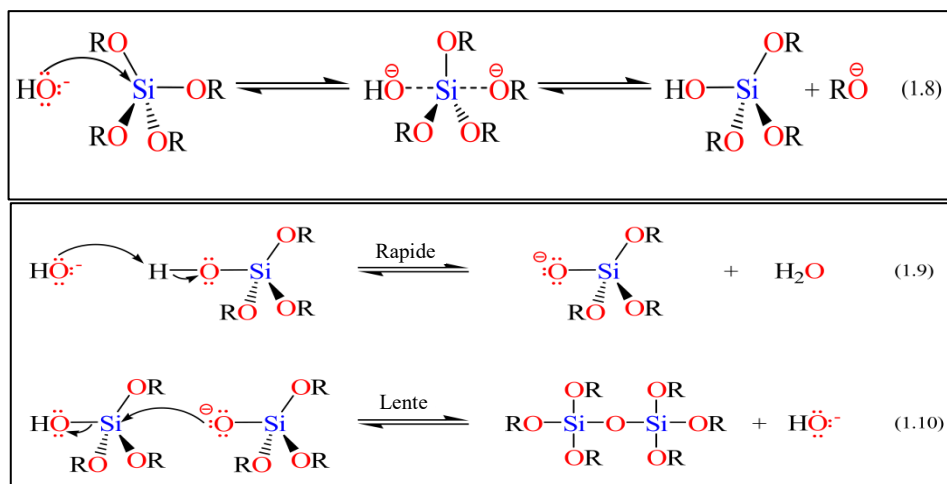


Figure I.7 : Mécanismes d'hydrolyse et de condensation d'un alkoxy silane en utilisant un catalyseur basique [52] .

III.3. Interaction entre le surfactant et le précurseur silicique:

La figure I.8 illustre les différentes interactions qui peuvent exister entre les composants inorganiques et les têtes des tensioactifs.

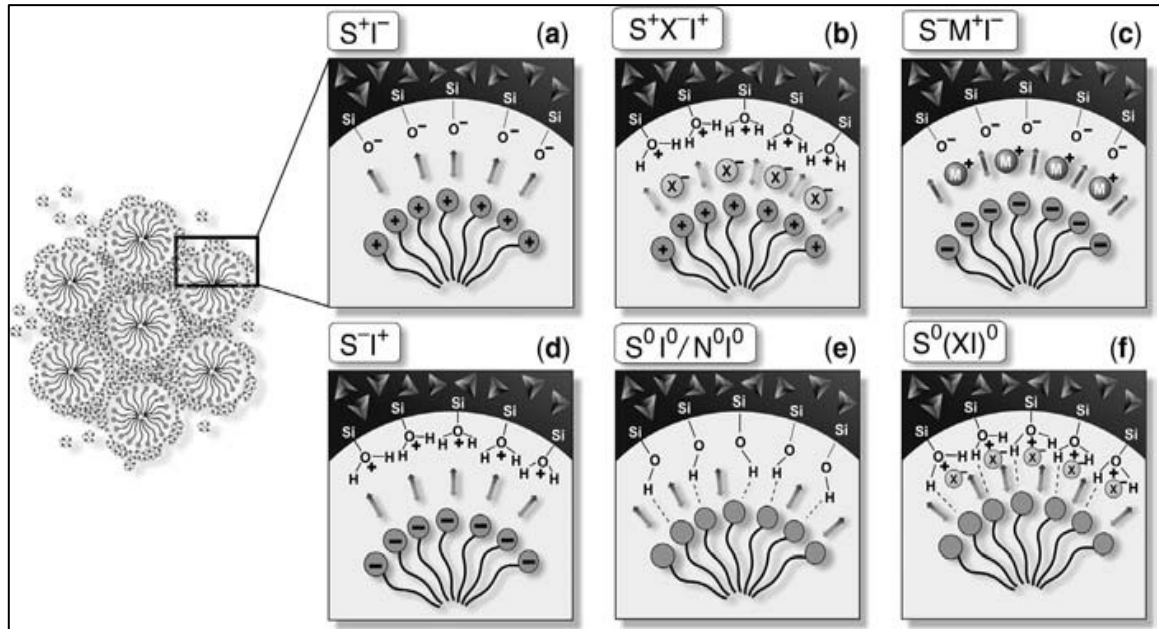


Figure I. 8 : Interactions entre molécules de tensioactif et silanols de surface ;
 (a), (b) cas du tensioactif cationique ; (c), (d) anionique ;
 (e) neutre ou non ionique – HMS et MSU et (f) neutre– SBA-15 [58].

III.3.1. Mécanisme S^+I^- (voie de synthèse “Mobil”):

En milieu basique l’addition du précurseur silicique entraîne la formation des espèces de silice chargées négativement (I^-) (I : phase inorganique) ; ces espèces condensent autour des micelles chargées positivement (S^+) (S :surfactant) conduisant au complexe organique-inorganique hexagonal (S^+I^-) [40, 41].

III.3.2. Mécanisme (S^-I^+):

En utilisant un agent structurant anionique (S^-) (par exemple $C_{16}H_{33}SO_3H$), les mésostructures hexagonales ou lamellaires, d’oxyde de plomb (Pb^{2+}) et de fer (Fe^{2+}) ont été obtenues via le mécanisme S^-I^+ [59-61]. Notons que cette voie de synthèse ne permet pas l’obtention de silices mésoporeuses structurées.

III.3.3. Mécanismes (S^+XI^-):

Des silices et des aluminosilicates mésoporeux de structures hexagonale, cubique et lamellaire ont été synthétisés en milieu fortement acide via le mécanisme S^+XI^- (X^- : Br^- ou Cl^-) [59, 62]. Le matériau MCM-41 est synthétisé selon ce mécanisme en utilisant un structurant

cationique ammonium quaternaire ($C_nH_{2n+1}(C_2H_5)_3N^+$, $n = 12, 14, 16, 18$) dans un milieu très acide ($pH < 1$) (au-dessous du point isoélectrique de la silice); sous ces conditions l'hydrolyse du précurseur TEOS, engendre des espèces siliciques cationiques telles que $\equiv Si-OH_2^+$. La forte concentration en acide HX ($X^- = Cl^-$ ou Br^-) entraîne la formation d'une couche S^+X^- dans laquelle les ions halogénures entourent la région hydrophile du surfactant cationique. Le processus d'autoassemblage en milieu acide concentré est initié par les interactions électrostatiques (S^+X^-).

III.3.4. Mécanisme (S^+X^-):

La phase aluminique lamellaire est synthétisée via l'assemblage coopératif d'aluminates chargés négativement et d'un surfactant anionique, $C_{12}H_{25}PO_3^{2-}$, par l'intermédiaire du cation Na^+ (S^+X^-) [59].

III.3.5. Mécanisme (S^0I^0):

Pinnavaia et al. [63-65] ont utilisé des surfactants neutres tels que les amines primaires et les poly (oxyde d'éthylène) pour la synthèse des matériaux mésoporeux siliciques (désordonnés) via des liaisons hydrogène. Les matériaux préparés sont nommés HMS (Hexagonal Mesoporous Silicas) [63], MSU-n ($n=1-4$) [63], MSU-V [65]. Les synthèses utilisant des agents structurants neutres sont généralement réalisées sous des conditions acides ou neutres.

III.3.6. Mécanisme (S^0H^+) (XI^+):

Zhao et al. [47, 66], par l'emploi de copolymères constitués de plusieurs chaînes de polyoxydes d'alkylènes $(OE)_{20}-(OP)_{70}-(OE)_{20}$ (OE :oxyde d'éthylène; OP : oxyde de propylène), ont synthétisé en milieu fortement acide via le mécanisme (S^0H^+) (XI^+) ($X^- : Br^-$ ou Cl^-) de nouveaux matériaux nommés SBA-15 et qui sont décrits par une structure hexagonale. Un rappel bibliographique concernant le matériau SBA-15 est développé au paragraphe III.4.

III.4. Matériaux mésoporeux SBA-15 :

III.4.1. Protocole de synthèse :

Dans une préparation typique, le tensioactif Pluronic P123 $(OE)_{20}-(OP)_{70}-(OE)_{20}$ est dissous dans une solution d'acide chlorhydrique à $pH < 1$ (au-dessous du point isoélectrique de la silice ($pH=2$)). Une source de silice, généralement du tétraéthylorthosilicate (TEOS) ou du tétraméthylorthosilicate (TMOS), est ajoutée à la solution, le mélange est laissé sous agitation pendant un temps donné. Ensuite la solution de silice/copolymère est vieillie (mûrissement) à $100^\circ C$ pendant 24-72 h pour augmenter la stabilité hydrothermale (sans agitation). Le solide est

ensuite filtré, séché sous air à température ambiante. Le tensioactif est éliminé par un traitement thermique à 550°C pendant 5 h sous un flux continu d'air.

Ce type de silice mésoporeuse a une structure analogue au matériau MCM-41, avec une épaisseur de paroi plus importante (3,1-6,4 nm) contre 0,8 à 1 nm pour le matériau MCM-41 ce qui lui confère une meilleure stabilité hydrothermique. En effet le matériau SBA-15 calciné est stable après 24 h de chauffage dans l'eau bouillante. À l'inverse, le matériau MCM-41 calciné est complètement détruit après 6h de chauffage dans l'eau bouillante [47].

En outre le matériau SBA-15 est stable en présence de vapeur d'eau à 600°C pendant 24h. Par contre il est détruit après 6h à 800°C [67].

III.4.2. Mécanisme de formation du matériau SBA-15 :

Le mécanisme de formation des matériaux mésoporeux SBA-15 a été étudié à l'aide de différentes techniques de caractérisation par différents groupes de recherche [68-70].

Les premières étapes de formation de la SBA-15 ont été suivies à l'aide de mesures de SAXS (Small Angle X-Ray Scattering) et de SANS (Small Angle Neutron Scattering) in situ [70].

Le SAXS et le SANS sont des moyens puissants pour suivre de l'évolution des matériaux nanostructurés sous les conditions réactionnelles.

Les résultats obtenus dans cette étude confirment que la formation de SBA-15 se déroule selon le mécanisme d'auto-assemblage coopératif. Trois principales étapes de la synthèse des matériaux SBA-15 ont été identifiées (figure I.9). Les résultats du SANS in situ montrent dans les 5 premières minutes, la première étape de la réaction, que seules des micelles sphériques du tribloc copolymère P123 sont présentes dans le mélange réactionnel.

Entre 5 et 20 min de réaction, la deuxième étape de la synthèse, la formation de micelles hybrides organiques-inorganiques est observée suivie de la transformation de micelles sphériques en micelles cylindriques qui a lieu avant la précipitation du matériau SBA-15 ordonné.

Au cours de la troisième étape, après 20-25 min, ces micelles commencent à s'agréger pour former une structure hexagonale en deux dimensions, confirmant que la précipitation a lieu à la suite de l'auto-assemblage des micelles cylindriques hybrides. Le processus est achevé par la condensation et la réticulation des espèces silicates conduisant à une mésostructure organisée de type SBA-15.

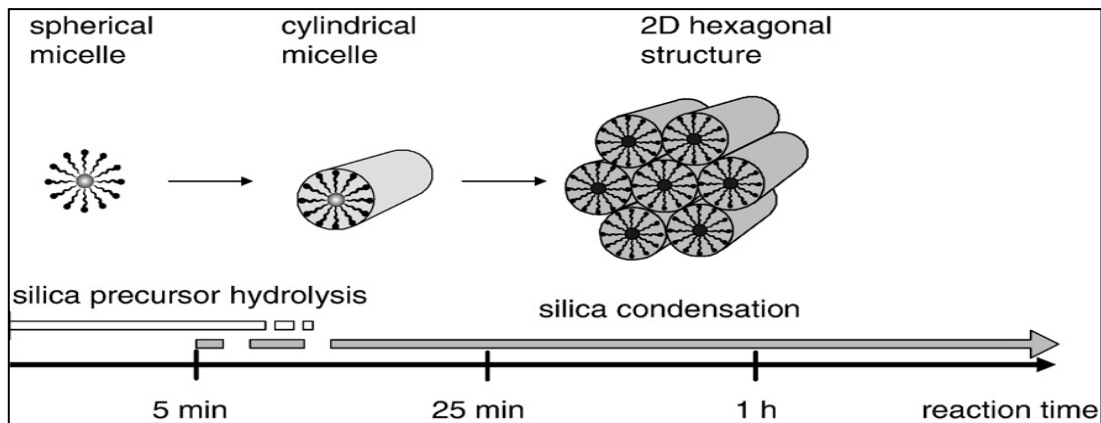


Figure I.9: Les trois premières étapes de la synthèse de SBA-15 [70].

III.4.3. Influence des conditions opératoires sur l'évolution structurale et texturale du matériau mésoporeux SBA-15:

Les propriétés structurales et texturales du matériau SBA-15 dépendent de plusieurs paramètres.

III.4.3.1. Influence du rapport « TEOS/P123 » :

L. Calvillo et al. [71] ont montré que lorsque le rapport « TEOS/P123 » augmente de 2 à 8 (2, 5, 8) la surface spécifique, le volume poreux, la taille des pores et le degré de structuration diminuent.

III.4.3.2. Influence de la source de la silice :

Le tétraméthoxysilane (TMOS), le tétraéthoxysilane (TEOS) et le tétrapropoxysilane (TPOS) ont été utilisés pour la synthèse du matériau mésoporeux SBA-15. Il a été reporté que l'utilisation du TMOS conduit à une structure mieux ordonnée que lorsque le TEOS est utilisé dans les conditions de synthèse où l'hydrolyse est très rapide [72].

III.4.3.3. Influence de la longueur des chaînes du tribloc copolymère $(OE)_x-(OP)_y-(OE)_x$:

Les blocs copolymères de type $(OE)_x-(OP)_y-(OE)_x$, se composent d'un bloc hydrophobe d'oxyde de polypropylène entouré par deux blocs hydrophiles d'oxyde de polyéthylène. Le rapport x/y du copolymère a une influence majeure sur la structure de la mésophase des matériaux résultants. Une phase hexagonale est générée lorsque le rapport x/y est compris entre 0,07 et 1,5. Des rapports inférieurs à 0,07 (exemple $(OE)_5-(OP)_{70}-(OE)_5$) conduisent à faible concentration massique du structurant (0,5-1%) à une silice mésoporeuse hexagonale et à une concentration plus élevée (2-5%) à une silice mésostructurée lamellaire; des rapports supérieurs à 1,5 (par exemple $(OE)_{100}-(OP)_{39}-(OE)_{100}$ et $(OE)_{80}-(OP)_{30}-(OE)_{80}$) conduisent à des silices mésostructurées cubiques [72].

Alfredsson et al. [73] ont utilisé comme agents structurants une série de Pluronic L101, P103, P104, P105 et F108 (série I) (tableau I.2) [73, 74] ayant des longueurs approximativement égales des blocs OP (50-61 unités) mais de différentes longueurs des blocs OE ; ils ont montré que c'est la longueur des blocs de polyoxyde d'éthylène OE qui détermine la structure mésoporeuse du matériau résultant. En effet l'utilisation du pluronic de type L101 (avec 4 unités de OE) conduit à la formation d'une structure lamellaire, tandis qu'une mésostructure hexagonale (SBA-15) résulte de l'utilisation des pluronic P103, P104, P105 avec des longueurs moyennes des chaînes OE (17-37 unités). L'utilisation de longues chaînes OE du Pluronic F108 (132 unités) conduit à une structure cubique SBA-16. Par contre, l'emploi des pluronic de la série II (tableau I.2) [74] , de différentes longueurs des blocs OP (29-70 unités) et des longueurs approximativement constantes des blocs OE (17-20 unités), engendre seulement la mésophase hexagonale avec une surface spécifique variant de 840 à 990 m²/g et des diamètres des pores allant de de 35 à 55 Å (tableau I.3) [74].

Tableau I.2: Données sur les copolymères triblocs [74].

Séries	Pluronic	Masse moléculaire (g/mol)	(OP) _y ^(a)	(OE) _x ^(b)
I	L101	3800	59	4
	P103	4950	59	17
	P104	5900	61	27
	P105	6500	56	37
	F108	14600	50	132
II	P65	3400	29	19
	P84	4200	43	19
	P103	4950	59	17
	P123	5750	70	20

(a) : bloc de poly-oxyde de propylène.

(b) : bloc de poly-oxyde d'éthylène.

Série I : la longueur des blocks OP est constante alors que la longueur des blocs OE est variable.

Série II : la longueur des blocs OE est constante alors que la longueur des blocks OP est variable.

Tableau I.3: températures de synthèse et résultats [74].

Pluronic	Température de la synthèse (°C)	Structure	Surface spécifique BET (m ² /g)	Diamètre des pores (Å)	Epaisseur des murs (Å)
L101	2	Lamellaire	-	-	-
P103	45	Hexagonale	990	52	51
P104	75	Hexagonale	710	48	58
P105	85	Hexagonale	760	53	62
F108	22	Cubique	-	-	-
P65	75	Hexagonale	920	35	44
P84	75	Hexagonale	840	41	50
P103	45	Hexagonale	990	52	51
P123	35	Hexagonale	940	55	56

Flodstrom et al. [74] ont montré que la longueur du bloc hydrophile OE détermine la mésostructure et influence l'épaisseur des murs du matériau mésoporeux SBA-15 tandis que la longueur des blocs hydrophobes a un effet important sur le diamètre des pores. La longueur totale du copolymère détermine le paramètre de maille ; en outre, plus la longueur totale du copolymère augmente plus la structure est ordonnée [74].

III.4.3.4. Influence de la température :

La température de synthèse a une influence importante sur le diamètre des pores et l'épaisseur des parois de la mésostructure. Galarneau et al. [65, 75] en utilisant le copolymère tribloc P123 ont montré que les interactions inter-micellaires entre les groupements hydrophiles engendrent des micropores ($d < 1\text{nm}$) dans le matériau mésoporeux SBA-15. Les matériaux synthétisés, entre 35°C et 60°C montrent la présence de micropores qui relient entre eux les mésopores ; par contre ceux synthétisés à 130°C présentent des pores secondaires ($1,5\text{ nm} < d < 5\text{ nm}$) reliant entre eux les mésopores (Figure I.10). Ces chercheurs ont également montré que l'augmentation de la température de synthèse de 35°C à 130°C conduit à une augmentation continue de la taille des mésopores et une diminution continue du volume microporeux jusqu'à disparition totale des micropores pour les matériaux synthétisés à 130°C. Lorsque la température augmente le volume du domaine hydrophobe augmente suite à la diminution de l'hydrophylité du bloc polyoxyde d'éthylène ce qui a pour conséquence une augmentation de la taille des pores et une diminution de l'épaisseur des parois [75].

III.4.3.5. Influence du pH du milieu réactionnel :

La synthèse du matériau mésoporeux SBA-15 s'effectue en milieu fortement acide ($\text{pH} < 1$) au-dessous du point isoélectrique de la silice [76]. Plusieurs sources d'acides peuvent être utilisées [47] : HBr, HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄. Pour des valeurs de pH comprise entre 2 et 7 ($2 < \text{pH} < 7$), il y'a soit formation d'un gel silicique, soit absence de précipitation. A pH supérieur à 7, il y'a formation d'une silice amorphe ou d'une structure désordonnée [72].

En général, en milieu fortement acide, la vitesse d'hydrolyse est plus rapide que celle de la condensation ce qui conduit à une mésophase hexagonale bien ordonnée. En milieu neutre ou basique, la vitesse de condensation est plus rapide que celle de l'hydrolyse conduisant à la formation d'un gel sans mésopores.

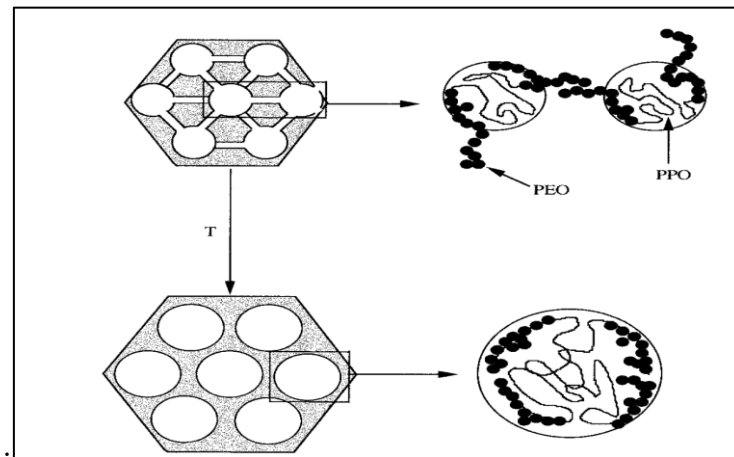


Figure I.10: Représentation schématique de la structure de la SBA-15 [75] .

III.4.4. Méthodes d'élimination de l'agent structurant :

La séparation entre les espèces organiques (surfactant) et les espèces inorganiques est une étape nécessaire pour réaliser des structures poreuses. Plusieurs méthodes ont été développées pour éliminer l'agent structurant de la mésophase telles que la calcination sous air [77], l'extraction par un solvant organique [78], le traitement à l'ozone [79], l'extraction par un fluide supercritique [80], la digestion par micro-ondes [81], le traitement en deux étapes le traitement à l'acide sulfurique suivi d'une calcination à 200°C [82]; il faut cependant noter que la calcination sous air et l'extraction par un solvant organique sont les méthodes les plus usuelles.

L'agent structurant le copolymère tribloc P123 utilisé pour la synthèse de la SBA-15 est décomposé au sein de ce matériau à 145°C ; il faut cependant noter qu'une calcination à des températures plus élevées allant de 300°C à 550°C est nécessaire pour éliminer les espèces carbonées résiduelles de la charpente [83]. Zhao et al. [47] ont montré que la calcination du matériau mésoporeux SBA-15 entraîne la contraction de la maille hexagonale conséquence de la

condensation des groupes silanols. La diminution des groupes silanols entraîne une diminution de la capacité d'échange d'ions.

III.5. Matériaux mésoporeux zéolithiques :

En comparaison avec les zéolithes conventionnelles, les matériaux mésoporeux présentent une acidité et une stabilité hydrothermique relativement faibles ce qui limite leurs applications industrielles dans des réactions catalytiques. L'acidité relativement faible des matériaux mésoporeux peut être attribuée à la nature amorphe de leurs parois mésoporeuses. Afin d'augmenter la stabilité hydrothermique et l'acidité des matériaux mésoporeux, plusieurs voies de synthèse ont été utilisées avec succès.

Xiao et al. ont rapporté la synthèse en milieu fortement acide ($\text{pH} < 2$) des aluminosilicates mésoporeux ordonnés MAS-7 [84], MAS-8 [85], MAS-9 [86] par assemblage autour du copolymère tribloc $(\text{OE})_{20}(\text{OP})_{70}(\text{OE})_{20}$ de nanoparticules respectivement de zéolithe Beta, zéolithe L et zéolithe ZSM-5. Ces aluminosilicates mésoporeux ont été testés dans le craquage catalytique du cumène ; ils se sont révélés plus actifs que les aluminosilicates mésoporeux classiques (Al-MCM-41, Al-SBA-15). En outre, ils présentent une meilleure stabilité hydrothermique.

La même équipe a également rapporté la synthèse en milieu alcalin d'aluminosilicates mésoporeux de structure hexagonale désignés par MAS-5 [87] et MAS-3 [85] par assemblage autour du tensioactif le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) de nanoparticules respectivement de zéolithe β et zéolithe L à partir de l'assemblage de précurseurs d'aluminosilicates préformés avec un tensioactif le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) dans des conditions alcalines. Les murs des matériaux MAS-5 et MAS-3 contiennent les unités de construction structurelles primaires et secondaires similaires à celles des zéolithes ce qui pourrait expliquer leur stabilité hydrothermique et leurs performances catalytiques dans les réactions de craquage nettement plus élevées que celles des zéolithes conventionnelles.

L'équipe de Qiu [88] a synthétisé en ajustant le pH à 5 un aluminosilicate mésoporeux MAS-X-3 à haute teneur en aluminium ($\text{Si}/\text{Al} < 7$) en utilisant directement la zéolithe FAU-X comme précurseur et comme agent structurant le copolymère tribloc P123. L'épaisseur des murs de MAS-X-3 est plus importante que celle de la SBA-15.

Les aluminosilicates mésostructurés β -MCM-41 ($\text{Si}/\text{Al} = 18$) ont été synthétisés par assemblage de nanoparticules de zéolithe Béta. En fonction de la durée du traitement thermique conduisant aux nanoparticules de zéolithe, différents matériaux acides peuvent être obtenus. Pour une courte durée de prétraitement, le matériau présente les principales caractéristiques du

matériau MCM-41, alors que pour une durée de prétraitement plus longue, il y a une transition graduelle vers une structure zéolitique. Dans l'hydrocraquage du n-decane le catalyseur nickel-tungstène sulfuré supporté sur β -MCM-6 (prétraitement de 6 h pour la solution de nanoparticules de zéolithe) est plus actif et plus sélectif vis-à-vis de l'isomérisation que le catalyseur supporté sur une silice-alumine commerciale [89].

Li et al. [90] ont trouvé que le matériau aluminosilicate mésoporeux MCM-48 avec des parois contenant des unités secondaires de construction de zéolithe est plus actif par rapport au MCM-48 conventionnel dans la réaction d'hydrogénation désalkylation des hydrocarbures aromatiques volumineux C10+.

Les matériaux Al-SBA-15 dont l'aluminium est totalement tétracoordiné et avec des sites acides de Bronsted forts ont été synthétisés en milieu moyennement acide (pH=5,5) par addition de nanoparticules de zéolite Y au mélange réactionnel de la synthèse de la SBA-15. Les matériaux obtenus possèdent des surfaces comprises entre 690 et 850 m²/g, des tailles de pores allant de 5,6 à 7,5 nm et des volumes de pores allant jusqu'à 1,03 cm³ [91].

Des composites de zéolite bêta/MCM-41 ont été préparés avec différentes cristallinités de zéolite bêta via un procédé de cristallisation en deux étapes impliquant la combinaison d'un gel de synthèse de zéolite bêta à faible cristallinité avec une solution tensioactive de bromure de cétyltriméthylammonium. Les résultats expérimentaux montrent que la cristallinité relative de la zéolithe bêta dans les composites affecte grandement la morphologie et l'acidité de surface des matériaux. Les composites présentent une distribution bimodale des mésopores et des structures microporeuses de zéolite bêta. Bien que le nombre de sites acides faibles dans les composites avec diverses cristallinités de zéolithe bêta est comparable, les composites avec une plus grande cristallinité de zéolithe bêta possèdent plus de sites acides moyens et montrent une activité catalytique plus élevée pour le craquage du n-heptane [92].

Plusieurs chercheurs [84, 93-97] ont rapporté la synthèse du Titano-silicate mésoporeux ordonné (MTS-9) par l'assemblage de nanoclusters TS-1 autour des copolymères tribloc en milieu fortement acide. MTS-9 présente une activité catalytique très élevée dans l'hydroxylation du phénol par H₂O₂, donnant une conversion du phénol de 26%, comparable à celle de TS-1 [84]. Il faut cependant noter que pour l'hydroxylation de molécules volumineuses comme le triméthylphénol la silicalite au titane microporeuse TS-1 est inactive tandis que le MTS-9 mésoporeux présente une activité très élevée.

Ti-MCM-41 et TS-1 sont inactifs dans la réaction d'hydroxylation du 2,3,6-triméthylphénol à cause respectivement de la capacité d'oxydation relativement faible des espèces de Ti dans les parois amorphes de Ti-MCM-41 et de l'inaccessibilité des micropores de la TS-1 aux molécules

volumineuses comme le 2,3,6-triméthylphénol. Cependant, MTS-9 est très actif pour cette réaction avec une conversion de 18,8% indiquant que MTS-9 est un catalyseur potentiel pour l'oxydation de molécules volumineuses [95].

Eimer et al. [98] ont également synthétisé avec succès des titanosilicates mésoporeux en utilisant des précurseurs de zéolite TS-1 comme blocs de construction du réseau mésoporeux et le bromure de cétyltriméthylammonium comme tensioactif. L'assemblage a été fait à température ambiante. Ces matériaux ont été testés dans la réaction d'oxydation de l' α -pinène avec H_2O_2 et ont montré une activité améliorée par rapport à celle des titanosilicates mésoporeux conventionnels.

L'équipe de Xiao a reporté une nouvelle stratégie de synthèse en milieu fortement acide ($pH < 2$) de ferrisilicates mésoporeux MFS-9 par assemblage de nanoparticules de Fe-MFI autour du copolymère tribloc (Agent structurant de la SBA-15). Les MFS-9 sont plus stables que la SBA-15 après un traitement dans l'eau bouillante pendant 100 h ; cet accroissement de la stabilité hydrothermique est attribué à l'incorporation des unités primaires de zéolithe Fe-MFI dans les parois de ces matériaux. De plus, les MFS-9 sont plus actifs que les Fe-MCM-41 et FeS-1 dans l'hydroxylation du phénol et du 2,3,6-triméthylphénol [99].

Wei et al. [96] ont préparé via une procédure à deux étapes une série de silicalite-1 mésoporeuse par assemblage de nanoparticules de la zéolithe silicalite-1 de différentes tailles autour du copolymère tribloc ((EO)₂₀-(PO)₇₀-(EO)₂₀) P123 dans des conditions fortement acides, similaires à celles de la silice mésoporeuse SBA-15. La taille des nanoparticules du précurseur zéolitique a été contrôlée par le temps de chauffage à 60°C dans la première étape. Cette approche conduit à des matériaux poreux de surface spécifique élevée ($> 730 \text{ m}^2/\text{g}$) et qui contiennent des mésopores et des micropores ordonnés.

Azzi [100] a synthétisé les mésophases Ga-MFI-SBA-15 par assemblage de nanoparticules de la zéolithe Ga-MFI autour d'un surfactant neutre le copolymère tribloc ; ces matériaux présentent une activité importante dans la déshydratation du cyclohexanol.

Les rappels bibliographiques concernant les silicates au manganèse et au cobalt mésoporeux sont reportés dans le chapitre III dans la mesure où nous allons nous-mêmes nous y intéresser.

III.6. Matériaux mésoporeux non siliciques:

Générer de la porosité dans des oxydes de métaux de transition (OMT) est un sujet de recherche fondamental dans le domaine de la physico-chimie des solides. Rendre les matériaux poreux permet d'exalter la surface de ces matériaux.

Peu de temps après la découverte de matériaux mésoporeux de type M41S, l'utilisation d'espèces tensioactives pour la synthèse de divers oxydes mésostructurés non siliceux a été exploitée en raison de diverses applications de ces matériaux.

Stucky et son équipe [59, 61] ont considérablement étendu les possibilités de synthèses de matériaux mésoporeux puisque à côté du mécanisme S^+I^- de la structuration du matériau mésoporeux MCM-41 [40], ils ont défini trois autres types de mécanismes, à savoir le mécanisme ST^+ , S^+XI^+ , $S^+M^+I^-$ (avec S:surfactant, I: espèce inorganiques, $X^- = Cl^-, Br^-$ et $M^+ : Na^+$ ou K^+ contre ions). L'ensemble de ces quatre mécanismes a permis à ces auteurs [59, 60, 101] de générer de nombreuses mésophases d'oxydes métalliques. D'après ces auteurs, la formation d'une mésophase d'oxyde métallique n'est possible que si trois conditions sont satisfaites [101]:

- i : le précurseur inorganique doit avoir la possibilité de former des polyanions ou polycations permettant l'établissement de liaison multidentates avec le surfactant.
- ii : Ces polyions doivent pouvoir se condenser afin de former des murs stables.
- iii : l'équilibre de la densité de charge entre le surfactant et l'espèce inorganique est nécessaire afin de contrôler la formation d'une phase particulière.

Les mésophases obtenues sont presque toutes décrites par une géométrie lamellaire, il était donc prévisible que celle-ci ne soient pas stables, et s'effondrent lors des étapes des traitements thermiques ; il en est de même pour les phases hexagonales d'oxyde de tungstène, de plomb et d'antimoine ainsi que de la phase cubique d'oxyde d'antimoine [59].

Ce n'est que deux ans plus tard, en 1996, que la synthèse d'un matériau mésoporeux purement aluminique stable était rapportée par Bagshaw et Pinnavaia [102], ce solide est synthétisé via le mécanisme N^0I^0 en présence de polyoxyde d'éthylène.

Chenite et al. [103] se sont également intéressés à l'élaboration d'alumines mésoporeuses. Ils sont parvenus à obtenir de tels matériaux en partant des précurseurs suivants: $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ comme source d'aluminium, dodécyl sulfate de sodium $Me(CH_2)_{11}OSO_3Na$ en tant qu'agent structurant et de l'urée pour ajuster le pH. Il a été montré qu'un pH de 7,3 et un mûrissement de 3 jours à 50°C conduisent à une augmentation de la condensation des groupes hydroxyles de l'aluminium et permettent d'obtenir des solides relativement stables lors des étapes de calcination à 600°C. En effet après calcination, l'agencement hexagonal est conservé.

Il est bien connu que la présence d'acétylacétonate, ligand chélatant, permet de contrôler les réactions d'hydrolyse des alcoolates métalliques généralement employés en chimie sol-gel en diminuant la réactivité de ces derniers [104]. Se basant sur ces considérations, Antonelli et Ying [105] ont pu réaliser la synthèse d'un oxyde de titane mésoporeux. Celle-ci est effectuée à un pH compris entre 4 et 6 à partir d'isopropoxyde de titane, d'acétylacétonate et de tétradécylphosphate

pour ce qui est de l'agent structurant. Plusieurs essais systématiques ont été entrepris par les auteurs afin de déterminer les conditions optimales de préparation de ces oxydes de titane mésoporeux. Ainsi parmi tous les types de structurants testés, seuls les alkylphosphates ont donné naissance à une phase hexagonale stable.

Une réalisation très intéressante est celle de la synthèse d'oxyde de vanadium mésoporeux par Luca et al. [106] en utilisant comme agent structurant le céthyltriméthyl-ammonium et une solution de vanadate d'ammonium comme source de vanadium. Cependant, en raison de la faible température de décomposition des tensioactifs actifs (agent structurant), ces oxydes métalliques mésoporeux préparés en utilisant la méthode soft-template ne peuvent pas être cristallisés par un traitement thermique simple [107].

Une autre méthode de synthèse des oxydes métalliques poreux a été également développée, celle-ci consiste à utiliser les matériaux siliciques eux même comme agent structurant; cette méthode est nommée « Hard-Template » ou encore « Nanocasting ».

Le Nanocasting est une procédure dont laquelle un moule (agent structurant dur) avec des structures à l'échelle nanométrique est rempli du précurseur; le moule est ensuite retiré (figure I.11 [108]). Dans cette technique, la structure et les propriétés des moules (agents structurants durs) jouent un rôle crucial. Généralement une réplique négative du modèle est créée. L'utilisation des agents structurants durs permet de rendre la synthèse relativement facile à contrôler puisque les structures des agents structurants sont fixes. Plusieurs silices mésoporeuses ont été utilisées comme agent structurant. Les plus attrayantes à cet effet sont SBA-15, KIT-6, FDU-12 et SBA-16. De nombreux métaux et oxydes de métaux de transition mésoporeux (Pt, Cr_2O_3 , Co_3O_4 , In_2O_3 , NiO , CeO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , MnO_2) ont été synthétisés en utilisant les matrices silicatées citées ci-dessus comme agents structurants, les morphologies obtenues sont représentées en Figure I.12 [109, 110].

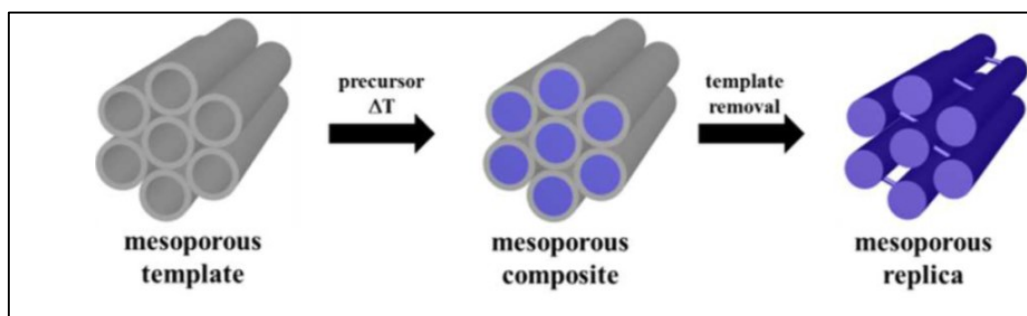


Figure I.11: Représentation schématique des étapes impliquées dans l'évolution de la mésostructure dans la technique de nanocasting en utilisant de la silice mésoporeuse ordonnée comme agent structurant dur [108].

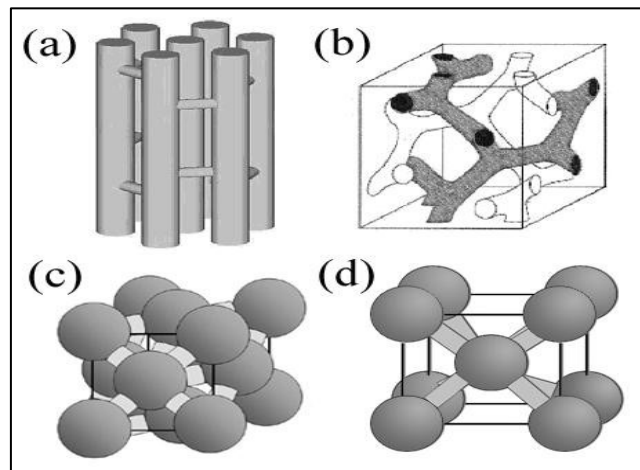


Figure I.12 : Les morphologies des répliques négatives de (a) SBA-15, (b) KIT-6 [109] ,
(c) FDU-12 et (d) SBA-16 [110] .

L'étape la plus importante est l'imprégnation. Plusieurs méthodes d'imprégnation ont été utilisées pour préparer des oxydes métalliques poreux :

➤ **Modification de surface :**

L'oxyde de chrome mésoporeux monocristallin a été préparé par aminosilylation des silanols de surface du moule SBA-15 en utilisant du γ -aminopropyltriéthoxysilane (APTS) suivi de l'ancrage de l'acide dichromique sur les groupes amines greffés, décomposition thermique de composés inorganiques et composés organiques et élimination du moule avec HF [111] .

➤ **Digestion sous micro-ondes de la silice mésoporeuse suivie de l'infiltration de la solution du sel précurseur du métal :**

Le moule en silice mésoporeuse est chauffé sous microondes pour éliminer l'agent structurant, ce traitement contrairement à la calcination préserve la surface des groupes silanols. Une fois l'agent structurant est éliminé, la solution du sel précurseur du métal sous forme de nitrate est introduite dans la matrice mésoporeuse suivi d'un traitement thermique conduisant à l'oxyde métallique mésostructuré ; le moule est ensuite détruit par un lavage avec NaOH ou HF (figure I.13) ; cette procédure a été adoptée par Tian et al. pour synthétiser des oxydes métalliques poreux tels que Cr_2O_3 , Mn_xO_y , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO, In_2O_3 et CeO_2 [112].

Dickinson et al. [113] ont préparé des monocristaux poreux de Cr_2O_3 et Co_3O_4 selon la procédure développée par Tian en utilisant des silices mésoporeuses SBA-15 et KIT-6 ; ils ont trouvé que la silice mésoporeuse, considérée comme un nanoréacteur, a une influence significative sur la taille et la morphologie des particules des oxydes préparés ainsi que sur le processus et la température de cristallisation. Un effet de confinement important a été observé

sur la décomposition des nitrates métalliques et la croissance cristalline des oxydes métalliques à l'intérieur des mésopores.

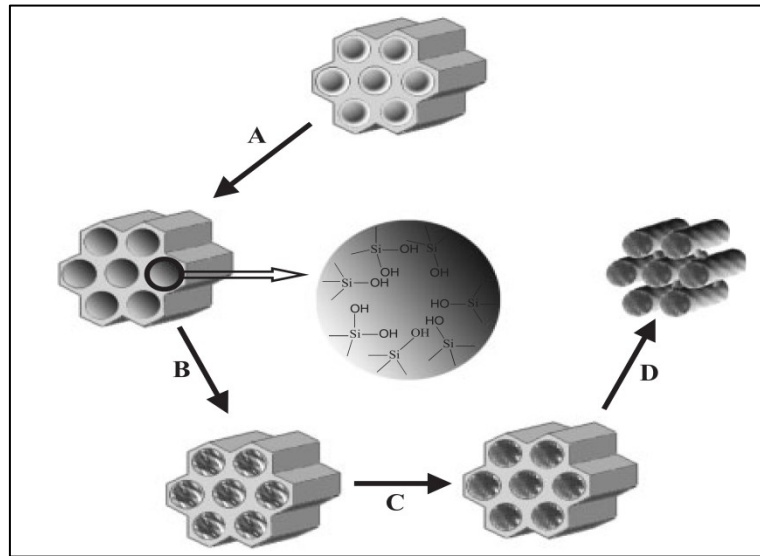


Figure I.13 : Schéma de la procédure de synthèse des oxydes métalliques poreux.

(A) digestion sous micro-onde, (B) infiltration de précurseurs inorganiques, (C) calcination, (D) lavage par NaOH ou HF [112].

➤ **Méthode d'imprégnation à deux solvants :**

La matrice de silice mésoporeuse est introduite dans un solvant non polaire (hexane sec) utilisé comme premier solvant ; après agitation pendant 3 h, une solution aqueuse du précurseur métallique est ajoutée goutte à goutte ; le mélange est laissé sous agitation pendant une nuit puis filtré, le solide obtenu est séché à 40°C puis calciné à 550°C pendant 5 h, c'est selon cette procédure que l'oxyde de chrome mésoporeux monocristallin a été préparé en utilisant KIT-6 comme agent structurant [114]. Cette méthode a permis d'améliorer l'efficacité de remplissage des canaux poreux et l'homogénéité des produits.

➤ **Solide-liquide Cristallisation:**

Yue et Zhou [109] ont synthétisé les oxydes mésoporeux Co_3O_4 , NiO, CeO_2 et Cr_2O_3 par la méthode hard template en utilisant la SBA-15 et KIT-6 comme agents structurants via une nouvelle approche ; la méthode consiste à mélanger à l'état sec la silice mésoporeuse et le sel précurseur du métal sous forme de nitrate et à calciner à 500°C ; après lavage avec NaOH pour détruire la matrice silicatée, l'oxyde métallique mésoporeux est obtenu. Ces mêmes auteurs ont également reporté la synthèse de ces mêmes oxydes en utilisant FDU-12 et SBA-16 comme agents structurants [110].

Pour obtenir la réplique finale, l'agent structurant doit être extrait sans affecter la structure de la réplique. Dans le cas de matrices de silice mésoporeuses, l'extraction se fait par différents agents (HF ou NaOH) en fonction de la stabilité du produit final [109]. L'utilisation de HF facilitera l'élimination complète de la silice. Cependant, en raison de la nature dangereuse de HF, le NaOH est préféré lorsque les deux agents d'extraction peuvent être appliqués. Lorsque le carbone est utilisé comme agent structurant dur, un traitement thermique simple sous atmosphère oxydante est utilisé pour le retirer [109].

III.7. Application des matériaux mésoporeux:

La découverte de matériaux mésoporeux ordonnés a ouvert de grandes opportunités pour de nouvelles applications en catalyse, l'adsorption, la séparation, la détection, immobilisation d'enzymes, libération de médicament, dépollution et nanotechnologie, et ceci grâce à leurs caractéristiques structurelles intrinsèques.

Nous n'allons pas ici nous étendre sur les applications des matériaux mésoporeux en catalyse ; s'il le désire le lecteur pourra se reporter à la revue de Corma parue en 1998 [115], celle de Tagushi parue en 2005 [116] et celle de Suib parue récemment en 2017 [117]. Nous citons quelques exemples d'applications.

Les catalyseurs Al-SBA-15 se sont montrés plus actifs que les matériaux Al-MCM-41 dans l'isopropylation du m-cresol [118] et dans le craquage du cumène [119]. Le matériau Al-SBA-15 possède une activité catalytique similaire à celle du matériau Al-MCM-41 dans le craquage d'un mélange d'acide gras [120]; cependant, le matériau Al-SBA-15 possède une meilleure stabilité hydrothermique faisant de ce matériau un catalyseur potentiel dans le craquage catalytique. La combinaison d'une acidité moyenne et de larges pores dans le matériau Al-SBA-15 a été exploitée pour réaliser des réactions telles que la tert-butylation du phénol en phase gazeuse [121], le réarrangement de Beckman en phase liquide [122], la benzylation du benzène et d'autres aromatiques (toluène, p. xylène, mesitylène, anisole) par le chlorure de benzène [123]; dans ce dernier cas, il a été trouvé que le matériau Al-SBA-15 est plus actif et plus sélectif (en diphénylméthane) que le matériau Al-MCM-41 [123].

La production de diols linéaires en C8 à partir du furfural-acétone a été rapportée pour la première fois par Ramosa et al. [124] en utilisant un catalyseur à base de métal non noble tel que Ni-Cu/Al-SBA-15. La combinaison des sites acides de surface et la phase bimétallique de Ni-Cu a conduit à un rendement remarquable de diols linéaires en C8 (28%).

Une meilleure activité dans l'hydrodénitrogénéation (HDN) de la quinoléine a été observée avec Ir-Ga-SBA-15 comparativement à Ir-Al-SBA-15 à 250 et 300°C [125]. L'activité accrue a

été attribuée à la bonne dispersion des centres catalytiques d'iridium et à l'effet synergique des sites acides de Bronsted et de Lewis issus de l'incorporation de Ga ou d'Al.

Mazilu et al. [126] ont montré que l'introduction simultanée d'ions Al et Fe dans la SBA-15 par ajustement du pH favorise significativement la stabilisation des espèces de fer à l'état isolé et/ou hautement dispersé ; le catalyseur FeAl-SBA-15 est plus performant que le catalyseur Fe-SBA-15 dans la dégradation du colorant rouge réactif 120 ($C_{44}H_{24}Cl_2N_{14}O_{20}S_6Na_6$), en présence de H_2O_2 , ceci a été attribué à l'effet de synergie entre les sites acides associés à l'aluminium et la densité électronique plus élevée des sites actifs de fer.

Zhang et al. [127] ont reporté que les catalyseurs Ag/Al-SBA-15 avec une certaine quantité d'Al (Al-SBA-15 : Si/Al=200-50) sont des catalyseurs hautement actifs et stables pour l'oxydation du CO et l'oxydation sélective du CO.

Le catalyseur $WS_2/SBA-15$ montre des activités 1,4 et 7,3 fois plus élevées que le catalyseur commercial Co-Mo/ Al_2O_3 respectivement en hydrodésulfuration du dibenzothiophène et en hydrogénation du toluène [128].

Liu et al. [129] ont comparé les catalyseurs V-SBA-15, V-MCM-41 et V-SiO₂ en déshydrogénation oxydante du propane; les résultats de cette étude ont montré que le catalyseur V-SBA-15 est le plus actif et plus sélectif en propène. La grande dispersion des espèces de vanadium, la taille plus large des pores et la faible acidité sont considérés comme responsables des meilleures performances du catalyseur V-SBA-15 en déshydrogénation oxydante du propane. Aussi les matériaux V/SBA-15 sont actifs et sélectifs en formaldéhyde dans l'oxydation du méthanol [130, 131].

Les matériaux V/SBA-15 avec différents pourcentages en poids en vanadium (1; 2,5 et 5%) ont été testés dans la trans estérification de l'huile de tournesol [132] ; une conversion de 100% d'huile de tournesol en biodiesel a été obtenue sur le matériau V/SBA-15(5%) à une température de 140°C et 6 heures de réaction.

Une série de catalyseurs à base de vanadium et de vanadium-phosphore supportés sur une Zr-SBA-15 a été synthétisée et évaluée dans la déshydratation du glycérol en phase gazeuse [133]. Tous les matériaux sont actifs, avec l'acroléine est le produit principal de cette réaction. Les résultats montrent que l'ajout du phosphore dans ces catalyseurs augmente la sélectivité en acroléine.

Les matériaux siliciques mésoporeux modifiés par les métaux de transition (Co, Ni, Mo, V) sont des catalyseurs de choix dans l'oxydation des composés organiques volatils [134-136], les catalyseurs à base de cobalt présentent une meilleure activité et sélectivité en CO_2 et H_2O .

Duraczynska et al. [137] ont montré que les matériaux Ru/SBA-15 (0.2-2% en poids en Ru) sont catalyseurs hétérogènes actifs et sélectifs dans l'hydrogénation en phase liquide de l'acétol, de la 2-butanone et du 2-acétamidoacrylate de méthyle dans des conditions extrêmement douces. Les tests catalytiques ont été réalisés dans l'eau à température et pression ambiantes. Pour les trois réactions, les catalyseurs Ru/SBA-15 sont plus actifs que le catalyseur de référence 2% Ru/SiO₂.

Li et al. [138] ont réussi à améliorer l'activité catalytique du matériau Ni/SBA-15 dans la réaction de méthanation du CO en ajoutant divers promoteurs (V, Ce et Zr). Parmi les catalyseurs préparés 10%Ni-5%V/SBA-15 (pourcentage massique) est le catalyseur le plus actif et le plus sélectif en CH₄ (99,9% de conversion de CO, 95,5% de sélectivité CH₄) dans les conditions de réaction de 60 h à 550°C. En outre ce catalyseur présente une stabilité élevée.

Depuis plus d'une quinzaine d'années, l'équipe dirigée par le Professeur L. Chérif s'intéresse à la synthèse de nouveaux matériaux mésoporeux et leurs applications principalement en catalyse acide, oxydation en phase liquide et dans le traitement de la pollution de l'air et de l'eau. Citons l'insertion et le greffage du gallium dans le matériau SBA-15 ; ces matériaux sont très actifs et sélectifs dans les réactions d'acylation et d'alkylation de Friedel-Crafts [139, 140] ; Il faut également noter le succès de la synthèse du matériau Ga/SBA-15/ β -SiC (SiC : carbure de silicium); ce matériau étant performant dans la benzylation du benzène [141]. La même équipe a reporté que les catalyseurs Pd/SBA-15 et Pt/SBA-15 sont performants dans l'oxydation totale d'un composé organique volatil modèle [142]. Cette même équipe a également reporté le succès de la synthèse de chromosilicates mésoporeux obtenus par assemblage de nanoparticules de Cr-MFI autour du copolymère tribloc P123 ; ces chromosilicates mésoporeux sont performants dans l'oxydation du toluène en phase liquide en présence de H₂O₂ comme oxydant [143], contrairement au matériau Cr-MFI qui sont totalement inactifs dans cette même réaction [144]. Au sein de cette même équipe les catalyseurs Au/MFS-n (MFS-n :ferri silicates mésoporeux obtenus par assemblage de nanoparticules de Fe-MFI autour du copolymère tribloc P123 avec n= Si/Fe = 20, 135) ont été préparés et testés dans l'oxydation totale du toluène en phase gaz [145]. Il a été trouvé que le dopage par Au améliore l'activité catalytique de MFS-n vis-à-vis de la combustion du toluène. Les catalyseurs sont totalement sélectifs en CO₂ et H₂O.

Les catalyseurs Ag/CeO₂ mésoporeux ont été préparés via trois stratégies de synthèse : imprégnation à humidité naissante (WI), dépôt précipitation avec de l'urée (DPU) et imprégnation réduction au citrate trisodique (IRC) avec une teneur de 4% en poids d'argent. Ces catalyseurs ont été testés dans l'oxydation du totale du propène et dans la réduction catalytique

des NO_x en utilisant le propène comme agent réducteur [146]. Les performances catalytiques dépendent fortement de la méthode de préparation du catalyseur. Ag/CeO₂ (IRC) est le catalyseur le plus actif dans les deux réactions et se présente donc comme un catalyseur potentiel pour le traitement de la pollution atmosphérique en présence simultanée de composés organiques volatils et de NO_x.

Outre la dépollution de l'air, l'équipe du Professeur L.Chérif s'est intéressée à la dépollution de l'eau ; l'activité photocatalytique des catalyseurs Ag/TiO₂ mésoporeux, préparés par réduction de AgNO₃ en utilisant le citrate trisodique comme agent réducteur, a été évaluée dans la dégradation du méthyle d'orange (MO) et dans la dépollution d'une eau usée chargée de polluants organiques sous UV et lumière visible [147]. Il a été trouvé que le dopage par Ag exalte l'activité photocatalytique de TiO₂ mésoporeux sous irradiation UV et sous irradiation de la lumière d'un simulateur solaire; en outre les performances des catalyseurs Ag/TiO₂ dépendent de la teneur en argent ; le catalyseur 0,5%Ag/TiO₂ (pourcentage massique) exhibe le meilleur taux d'abattement du COT tant pour la minéralisation de MO que pour l'eau usée réelle sous UV et lumière solaire simulée; de plus le catalyseur est très stable, le meilleur taux d'abattement du COT obtenu pour le catalyseur 0,5%Ag/TiO₂ (pourcentage massique) a été attribué à la plus faible taille des particules (< 2 nm).

IV. Conclusion :

Au cours de cette analyse bibliographique, nous avons vu que la préparation de matériaux mésoporeux ordonnées par assemblage de nanoparticules de zéolithes autour de micelle de surfactant conduit à des matériaux mésoporeux qui associent des parois zéolithiques et des pores de l'ordre de quelques nm et dont la stabilité hydrothermique est nettement plus importante que celle des matériaux mésoporeux conventionnels ce qui devrait permettre d'étendre le domaine d'application de ces derniers matériaux particulièrement en catalyse en phase liquide.

En outre la synthèse d'oxydes mésoporeux non siliciques permet de conjuguer d'une part les propriétés spécifiques de l'oxyde et d'autre part les avantages d'une mésostructure en particulier une grande surface spécifique qui conduit souvent à une activité accrue grâce à une dispersion plus importante des sites actifs.

Références bibliographiques:

- [1] K.S. Sing, *Pure and Applied Chemistry* 57 (1985) 603-619.
- [2] F. Launay, B. Jarry, J. Bonardet, *Applied Catalysis A: General* 368 (2009) 132-138.
- [3] F. Rajabi, F. Fayyaz, R. Luque, *Microporous and Mesoporous Materials* 253 (2017) 64-70.
- [4] K. Xue, B. Yang, P. Wu, *Science China Chemistry* 58 (2015) 139-147.
- [5] C. Thunyaratchatanon, A. Luengnaruemitchai, T. Chaisuwan, N. Chollacoop, S.Y. Chen, Y. Yoshimura, *Microporous and Mesoporous Materials* 253 (2017) 18-28.
- [6] G. Li, B. Wang, Q. Sun, W.Q. Xu, Y. Han, *Microporous and Mesoporous Materials* 252 (2017) 105-115.
- [7] R. Dehghan, M. Anbia, *Fuel Processing Technology* 167 (2017) 99-116.
- [8] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons, New York* (1974) 29-185.
- [9] C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, *Atlas of zeolite framework types, Elsevier*, (2007).
- [10] R. M. Barrer, *Zeolites: Science and technology, Nato Asi Series, (F.R.Ribeiro et al.Eds), Martinus Nijhoff Publishers, the Hague* (1984) 35-83.
- [11] J. Weitkamp, *Solid State Ionics* 131 (2000) 175-188.
- [12] S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta, *Handbook of Zeolite Science and Technology, CRC press* (2003).
- [13] R.J. Argauer, G.R. Landolt, *Application: US3702886* (1972) 1-9.
- [14] E.G. Derouane, Z.I. Gabelica, *Journal of Catalysis (United States)* 65 (1980) 486-489.
- [15] S.L. Burkett, M.E. Davis, *Chemistry of materials* 7 (1995) 1453-1463.
- [16] M. Iwamoto, *Studies in Surface Science and Catalysis* 130 (2000) 23-47.
- [17] N.Y. Chen, *Shape Selective Catalysis in Industrial Applications CRC press* (1996).
- [18] W. Hölderich, H. Van Bekkum, *Studies in Surface Science and Catalysis* 137 (2001) 821-910.
- [19] G. Reding, T. Mäurer, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Microporous and Mesoporous Materials* 57 (2003) 83-92.
- [20] M. Padovan, G. Leofanti, M. Solari, E. Moretti, *Zeolites* 4 (1984) 295-299.
- [21] S.L. Burkett, M.E. Davis, *Journal of Physical Chemistry* 98 (1994) 4647-4653.
- [22] S.L. Burkett, M.E. Davis, *Chemistry of Materials* 7 (1995) 920-928.
- [23] H. Li, C. Paolucci, W.F. Schneider, *Journal of Chemical Theory and Computation* 14 (2018) 929-938.
- [24] R.V. Siriwardane, M.S. Shen, E.P. Fisher, J. Losch, *Energy & Fuels* 19 (2005) 1153-1159.

- [25] R.I. Yousef, B. El-Eswed, H. Alaa, *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 1143-1149.
- [26] M. Simo, S. Sivashanmugam, C.J. Brown, V. Hlavacek, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 9247-9260.
- [27] A. Moirou, A. Vaxevanidou, G.E. Christidis, I. Paspaliaris, *Clays and Clay Minerals* 48 (2000) 563-571.
- [28] H.S. Sherry, *Journal of Physical Chemistry* 70 (1966) 1158-1168.
- [29] H.S. Sherry, H.F. Walton, *Journal of Physical Chemistry* 71 (1967) 1457-1465.
- [30] R.P. Townsend, E.N. Coker, *Studies in Surface Science and Catalysis* (2001) 467-524.
- [31] L. Čurković, Š. Cerjan-Stefanović, T. Filipan, *Water Research* 31 (1997) 1379-1382.
- [32] S.M. Csicsery, *Zeolites* 4 (1984) 202-213.
- [33] J. Jae, G.A. Tompsett, A.J. Foster, K.D. Hammond, S.M. Auerbach, R.F. Lobo, G.W. Huber, *Journal of Catalysis* 279 (2011) 257-268.
- [34] C. Liu, C. Cao, J. Liu, X. Wang, Y. Zhu, W. Song, *Journal of Materials Chemistry: A* 5 (2017) 17464-17469.
- [35] G. Tasi, I. Pálinkó, Á. Molnár, I. Hannus, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 666 (2003) 69-77.
- [36] F. Di Renzo, H. Cambon, R. Dutartre, *Microporous Materials* 10 (1997) 283-286.
- [37] J.E.R. V. Chiola, C. D. Vanderpool, *US.Patent* 3 (1971) 556-725.
- [38] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 63 (1990) 988-992.
- [39] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *Journal of the Chemical Society: Chemical Communications* (1993) 680-682.
- [40] C. Kresge, M. Leonowicz, W.J. Roth, J. Vartuli, J. Beck, *Nature* 359 (1992) 710-712.
- [41] J.S. Beck, J. Vartuli, W.J. Roth, M. Leonowicz, C. Kresge, K. Schmitt, C. Chu, D.H. Olson, E. Sheppard, S. McCullen, *Journal of the American Chemical Society* 114 (1992) 10834-10843.
- [42] J. Vartuli, K. Schmitt, C. Kresge, W. Roth, M. Leonowicz, S. McCullen, S. Hellring, J. Beck, J. Schlenker, D. Olson, *Studies in Surface Science and Catalysis* (1994) 53-60.
- [43] J. Vartuli, K. Schmitt, C. Kresge, W. Roth, M. Leonowicz, S. McCullen, S. Hellring, J. Beck, J. Schlenker, *Chemistry of Materials* 6 (1994) 2317-2326.
- [44] C.T. Kresge, W.J. Roth, *Chemical Society Reviews* 42 (2013) 3663-3670.
- [45] C.T. Kresge, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, *Studies in Surface Science and Catalysis* (2004) 53-72.
- [46] J. Vartuli, C. Kresge, W. Roth, S. McCullen, J. Beck, K. Schmitt, M. Leonowicz, J. Lutner,

- E. Sheppard, *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials* (1996) 1-19.
- [47] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548-552.
- [48] C. Yu, J. Fan, B. Tian, D. Zhao, *Chemistry of materials* 16 (2004) 889-898.
- [49] E.M. Björk, F. Söderlind, M. Odén, *Langmuir* 29 (2013) 13551-13561.
- [50] Y. Li, W. Zhang, L. Zhang, Q. Yang, Z. Wei, Z. Feng, C. Li, *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 9739-9744.
- [51] C.J. Brinker, *Journal of Non-Crystalline Solids* 100 (1988) 31-50.
- [52] Z. ALothman, *Materials* 5 (2012) 2874-2902.
- [53] J. Wen, G.L. Wilkes, *Chemistry of Materials* 8 (1996) 1667-1681.
- [54] F.R. C. Sanchez, *New Journal of Chemistry* 18 (1994) 1007-1047.
- [55] L.L. Hench, J.K. West, *Chemical Reviews* 90 (1990) 33-72.
- [56] A. Danks, S. Hall, Z. Schnepf, *Materials Horizons* 3 (2016) 91-112.
- [57] J. Pouxviel, J. Boilot, J. Beloeil, J. Lallemand, *Journal of Non-Crystalline Solids* 89 (1987) 345-360.
- [58] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angewandte Chemie International Edition* 45 (2006) 3216-3251.
- [59] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, *Chemistry of materials* 6 (1994) 1176-1191.
- [60] C. Y. Chen, S.L. Burkett, H. X. Li, M.E. Davis, *Microporous Materials* 2 (1993) 27-34.
- [61] U. Ciesla, D. Demuth, R. Leon, P. Petroff, G. Stucky, K. Unger, F. Schüth, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1994) 1387-1388.
- [62] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P.M. Petroff, F. Schüth, G.D. Stucky, *Nature* 368 (1994) 317.
- [63] S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, *Science* 269 (1995) 1242-1244.
- [64] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Science* 267 (1995) 865-867.
- [65] P.T. Tanev, Y. Liang, T.J. Pinnavaia, *Journal of the American Chemical Society* 119 (1997) 8616-8624.
- [66] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, J. Kim, Y. Han, G.D. Stucky, *Chemistry of Materials* 11 (1999) 2668-2672.
- [67] F. Zhang, Y. Yan, H. Yang, Y. Meng, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *The journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 8723-8732.
- [68] M. Mesa, L. Sierra, J.L. Guth, *Microporous and Mesoporous Materials* 112 (2008) 338-350.

- [69] M. Mesa, L. Sierra, J.L. Guth, *Microporous and Mesoporous Materials* 102 (2007) 70-79.
- [70] V.L. Zholobenko, A.Y. Khodakov, M. Impéror-Clerc, D. Durand, I. Grillo, *Advances in Colloid and Interface Science* 142 (2008) 67-74.
- [71] L. Calvillo, V. Celorrio, R. Moliner, P. Cabot, I. Esparbé, M. Lázaro, *Microporous and Mesoporous Materials* 116 (2008) 292-298.
- [72] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Journal of the American Chemical Society* 120 (1998) 6024-6036.
- [73] P. Kipkemboi, A. Fogden, V. Alfredsson, K. Flodström, *Langmuir* 17 (2001) 5398-5402.
- [74] K. Flodström, V. Alfredsson, *Microporous and Mesoporous Materials* 59 (2003) 167-176.
- [75] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, F. Fajula, *Langmuir* 17 (2001) 8328-8335.
- [76] S. Namba, A. Mochizuki, *Research on Chemical Intermediates* 24 (1998) 561-570.
- [77] F. Bérubé, S. Kaliaguine, *Microporous and Mesoporous Materials* 115 (2008) 469-479.
- [78] Y.K. Bae, O.H. Han, *Microporous and Mesoporous Materials* 106 (2007) 304-307.
- [79] G. Büchel, R. Denoyel, P.L. Llewellyn, J. Rouquerol, *Journal of Materials Chemistry* 11 (2001) 589-593.
- [80] R. Van Grieken, G. Calleja, G.D. Stucky, J.A. Melero, R.A. García, J. Iglesias, *Langmuir* 19 (2003) 3966-3973.
- [81] B. Tian, X. Liu, C. Yu, F. Gao, Q. Luo, S. Xie, B. Tu, D. Zhao, *Chemical Communications* (2002) 1186-1187.
- [82] C.M. Yang, B. Zibrowius, W. Schmidt, F. Schüth, *Chemistry of materials* 16 (2004) 2918-2925.
- [83] F. Kleitz, W. Schmidt, F. Schüth, *Microporous and Mesoporous Materials* 44 (2001) 95-109.
- [84] Y. Han, F.S. Xiao, S. Wu, Y. Sun, X. Meng, D. Li, S. Lin, F. Deng, X. Ai, *The journal of Physical Chemistry B* 105 (2001) 7963-7966.
- [85] Y. Di, Y. Yu, Y. Sun, X. Yang, S. Lin, M. Zhang, S. Li, F. S. Xiao, *Microporous and Mesoporous Materials* 62 (2003) 221-228.
- [86] Y. Han, S. Wu, Y. Sun, D. Li, F.S. Xiao, J. Liu, X. Zhang, *Chemistry of Materials* 14 (2002) 1144-1148.
- [87] Z. Zhang, Y. Han, F.-S. Xiao, S. Qiu, L. Zhu, R. Wang, Y. Yu, Z. Zhang, B. Zou, Y. Wang, *Journal of the American Chemical Society* 123 (2001) 5014-5021.
- [88] C. Wang, G. Zhu, T. Shang, X. Cai, C. Liu, N. Li, Y. Wei, J. Li, W. Zhang, S. Qiu, *Solid State Communications* 135 (2005) 257-259.

- [89] S. Zeng, J. Blanchard, M. Breysse, Y. Shi, X. Su, H. Nie, D. Li, *Applied Catalysis A: General* 294 (2005) 59-67.
- [90] Q. Li, T. Dou, Y. Zhang, Y. Li, S. Wang, F. Sun, *Frontiers of Chemical Engineering in China* 1 (2007) 1-5.
- [91] C.W. Ingram, Y. Ghirmazion, T. Mehreteab, *Journal of Porous Materials* 14 (2007) 7-17.
- [92] W. Guo, C. Xiong, L. Huang, Q. Li, *Journal of Materials Chemistry* 11 (2001) 1886-1890.
- [93] F. S. Xiao, Y. Han, Y. Yu, X. Meng, M. Yang, S. Wu, *Journal of the American Chemical Society* 124 (2002) 888-889.
- [94] Y. Han, N. Li, L. Zhao, D. Li, X. Xu, S. Wu, Y. Di, C. Li, Y. Zou, Y. Yu, *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 7551-7556.
- [95] X. Meng, D. Li, X. Yang, Y. Yu, S. Wu, Y. Han, Q. Yang, D. Jiang, F.S. Xiao, *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 8972-8980.
- [96] F. Wei, W. Song, F. Wei, C. Cao, *Chinese Journal of Catalysis* 36 (2015) 838-844.
- [97] D. Hua, Z. Zhou, Y. Wu, Y. Chen, L. Ji, Q. Xie, M. Yang, *Microporous and Mesoporous Materials* 171 (2013) 179-184.
- [98] G.A. Eimer, I. Diaz, E. Sastre, S.G. Casuscelli, M.E. Crivello, E.R. Herrero, J. Perez-Pariente, *Applied Catalysis A: General* 343 (2008) 77-86.
- [99] Y. Han, X. Meng, H. Guan, Y. Yu, L. Zhao, X. Xu, X. Yang, S. Wu, N. Li, F.S. Xiao, *Microporous and Mesoporous Materials* 57 (2003) 191-198.
- [100] H. Azzi, *Thèse de magistère, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, Algérie. (2008).*
- [101] J. Vartuli, W. Roth, J. Beck, S. McCullen, C. Kresge, *Molecular Sieves* 1 (1998) 97-119.
- [102] S.A. Bagshaw, T.J. Pinnavaia, *Angewandte Chemie International Edition in English* 35 (1996) 1102-1105.
- [103] A. Chenite, Y. LePage, A. Sayari, *Chemistry of Materials* 73 (1996) 373-380
- [104] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing, Academic press (1990).*
- [105] D.M. Antonelli, J.Y. Ying, *Angewandte Chemie International Edition in English* 35 (1996) 426-430.
- [106] V. Luca, D.J. MacLachlan, J.M. Hook, R. Withers, *Chemistry of materials* 7 (1995) 2220-2223.
- [107] G.J.d.A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chemical Reviews* 102 (2002) 4093-4138.
- [108] X. Deng, K. Chen, H. Tüysüz, *Chemistry of Materials* 29 (2016) 40-52.
- [109] W. Yue, W. Zhou, *Chemistry of Materials* 19 (2007) 2359-2363.

- [110] W. Yue, W. Zhou, *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007) 4947-4952.
- [111] K. Zhu, B. Yue, W. Zhou, H. He, *Chemical Communications* (2003) 98-99.
- [112] B. Tian, X. Liu, H. Yang, S. Xie, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *Advanced Materials* 15 (2003) 1370-1374.
- [113] C. Dickinson, W. Zhou, R.P. Hodgkins, Y. Shi, D. Zhao, H. He, *Chemistry of Materials* 18 (2006) 3088-3095.
- [114] K. Jiao, B. Zhang, B. Yue, Y. Ren, S. Liu, S. Yan, C. Dickinson, W. Zhou, H. He, *Chemical Communications* (2005) 5618-5620.
- [115] A. Corma, D. Kumar, *Studies in Surface Science and Catalysis* (1998) 201-222.
- [116] A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous and Mesoporous Materials* 77 (2005) 1-45.
- [117] S.L. Suib, *The Chemical Record* 17 (2017) 1169-1183.
- [118] J.M. Kim, J.H. Kwak, S. Jun, R. Ryoo, *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 16742-16747.
- [119] X. Zhao, F. Audsley, G. Lu, *Journal of physical chemistry B* 102 (1998) 4143-4146.
- [120] J.M. Kim, R. Ryoo, *Chemical Communications* (1998) 259-260.
- [121] J.M. Kim, S. Jun, R. Ryoo, *Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 6200-6205.
- [122] R. Ryoo, S. Jun, *Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997) 317-320.
- [123] D.T. On, S. Zaidi, S. Kaliaguine, *Microporous and Mesoporous Materials* 22 (1998) 211-224.
- [124] R. Ramos, J.M. Hidalgo, M. Göpel, Z. Tišler, F. Bertella, A. Martínez, O. Kikhtyanin, D. Kubička, *Catalysis Communications* 114 (2018) 42-45.
- [125] B.C. Ledesma, M.L. Martínez, A.R. Beltramone, *Catalysis Today* (2018) 1-13.
- [126] I. Mazilu, C. Ciotonea, A. Chiriac, B. Dragoi, C. Catrinescu, A. Ungureanu, S. Petit, S. Royer, E. Dumitriu, *Microporous and Mesoporous Materials* 241 (2017) 326-337.
- [127] X. Zhang, H. Dong, Y. Wang, N. Liu, Y. Zuo, L. Cui, *Chemical Engineering Journal* 283 (2016) 1097-1107.
- [128] L. Vradman, M. Landau, M. Herskowitz, V. Ezersky, M. Talianker, S. Nikitenko, Y. Kolytyn, A. Gedanken, *Journal of Catalysis* 213 (2003) 163-175.
- [129] Y.M. Liu, Y. Cao, N. Yi, W.L. Feng, W.L. Dai, S.R. Yan, H.Y. He, K.N. Fan, *Journal of Catalysis* 224 (2004) 417-428.
- [130] C. Hess, *Surface Science* 600 (2006) 3695-3701.
- [131] C. Hess, I.J. Drake, J.D. Hoefelmeyer, T.D. Tilley, A.T. Bell, *Catalysis Letters* 105 (2005) 1-8.
- [132] V. Udayakumar, A. Pandurangan, *Journal of Porous Materials* 21 (2014) 921-931.

- [133] J. Cecilia, C. García-Sancho, J. Mérida-Robles, J. Santamaría-González, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres, *Catalysis Today* 254 (2015) 43-52.
- [134] J. Li, X. Xu, Z. Hao, W. Zhao, *Journal of Porous Materials* 15 (2008) 163-169.
- [135] W.A. Carvalho, P.B. Varaldo, M. Wallau, U. Schuchardt, *Zeolites* 18 (1997) 408-416.
- [136] Á. Szegedi, M. Popova, C. Minchev, *Journal of Materials Science* 44 (2009) 6710-6717.
- [137] D. Duraczyńska, A. Michalik-Zym, B.D. Napruszewska, R. Dula, R.P. Socha, L. Lityńska-Dobrzyńska, A. Gaweł, K. Bahranowski, E.M. Serwicka, *Chemistry Select* 1 (2016) 2148-2155.
- [138] H. Li, J. Ren, X. Qin, Z. Qin, J. Lin, Z. Li, *RSC Advances* 5 (2015) 96504-96517.
- [139] Z. El Berrichi, L. Cherif, J. Tessonier, B. Louis, J. Fraissard, M. Ledoux, C. Pham-Huu, *Studies in Surface Science and Catalysis* (2005) 1413-1420.
- [140] Z. El Berrichi, L. Cherif, O. Orsen, J. Fraissard, J. P. Tessonier, E. Vanhaecke, B. Louis, M. J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Applied Catalysis A: General* 298 (2006) 194-202.
- [141] F. El Berrichi, B. Louis, L. Cherif, M. Ledoux, C.P. Huu, *Studies in Surface Science and Catalysis* (2008) 1307-1310.
- [142] K. Bendahou, L. Cherif, S. Siffert, H. Tidahy, H. Benaissa, A. Aboukais, *Applied Catalysis A: General* 351 (2008) 82-87.
- [143] K.B. Saïdi, F. Hamidi, L.C. Aouali, S. Siffert, A. Bengueddach, A. Aissat, F. Cazier, A. Aboukais, *Journal of Chemistry and Chemical Engineering* 5 (2011) 177-189.
- [144] A. Singh, T. Selvam, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 113 (1996) 489-497.
- [145] F. Benais-Hamidi, L. Chérif-Aouali, S. Siffert, R. Cousin, A. Bengueddach, *International Journal of Environment and Pollution* 58 (2015) 187-196.
- [146] S. Benaissa, L. Chérif-Aouali, S. Siffert, A. Aboukais, R. Cousin, A. Bengueddach, *NANO: Brief Reports and Reviews* 10 (2015) 1550043-1550050.
- [147] H. Chaker, L. Chérif-Aouali, S. Khaoulani, A. Bengueddach, S. Fourmentin, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 318 (2016) 142-149.

Chapitre II

Préparation des catalyseurs nanostructurés

et

techniques expérimentales

I. Produits utilisées :

Les caractéristiques des différents produits chimiques utilisés dans ce manuscrit sont rassemblées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Caractéristiques des différents produits chimiques.

Produits	Fournisseurs	Pureté
Acide chlorhydrique : HCl	CHEMOFARMA	37%
Tetraéthylorthosilicate (TEOS): $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$	ALDRICH	98%
Nitrate de manganèse : $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	SIGMA-ALDRICH	99%
Nitrate de cobalt : $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	FLUKA	98%
Pluronique P123 : $(\text{OE})_{20}-(\text{OP})_{70}-(\text{OE})_{20}$ OE : oxyde d'éthylène, OP : oxyde de propylène	ALDRICH	80%
Nitrate d'argent: AgNO_3	FLUKA	$\geq 99\%$
L'urée : CH_4ON_2	RIEDEL-DE-HAEN	95%
Le citrate trisodiumdihydraté : $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	FLUKA	99%
Hydroxyde de sodium : NaOH	SIGMA-ALDRICH	97%
Hydroperoxyde de tert-butyle (TBHP) : $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OOH}$	SIGMA-ALDRICH	70%
Cyclohexane : C_6H_{12}	SIGMA-ALDRICH	99,5%
Acetonitrile : CH_3CN	SIGMA-ALDRICH	99,8%
Triphenylphosphine : $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	SIGMA-ALDRICH	99%
Cyclohexanone : $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	SIGMA-ALDRICH	99%
Cyclohexanol : $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	SIGMA-ALDRICH	99%
Tétrapropyl ammonium hydroxyle (TPAOH): $\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{NO}$	SIGMA-ALDRICH	99,9%
Ethanol	EMSURE	99,9%

II. Synthèse de manganosilicates et de cobalt silicates mésoporeux :

II.1. Préparation des matériaux Mn/SBA-15(n) par voie post-synthétique :

II.1.1. Synthèse du matériau mésoporeux SBA-15:

Le matériau mésoporeux SBA-15 est préparé suivant le protocole opératoire mentionné dans les travaux de Zhao [1]. La synthèse se fait selon le protocole de la figure II.1.

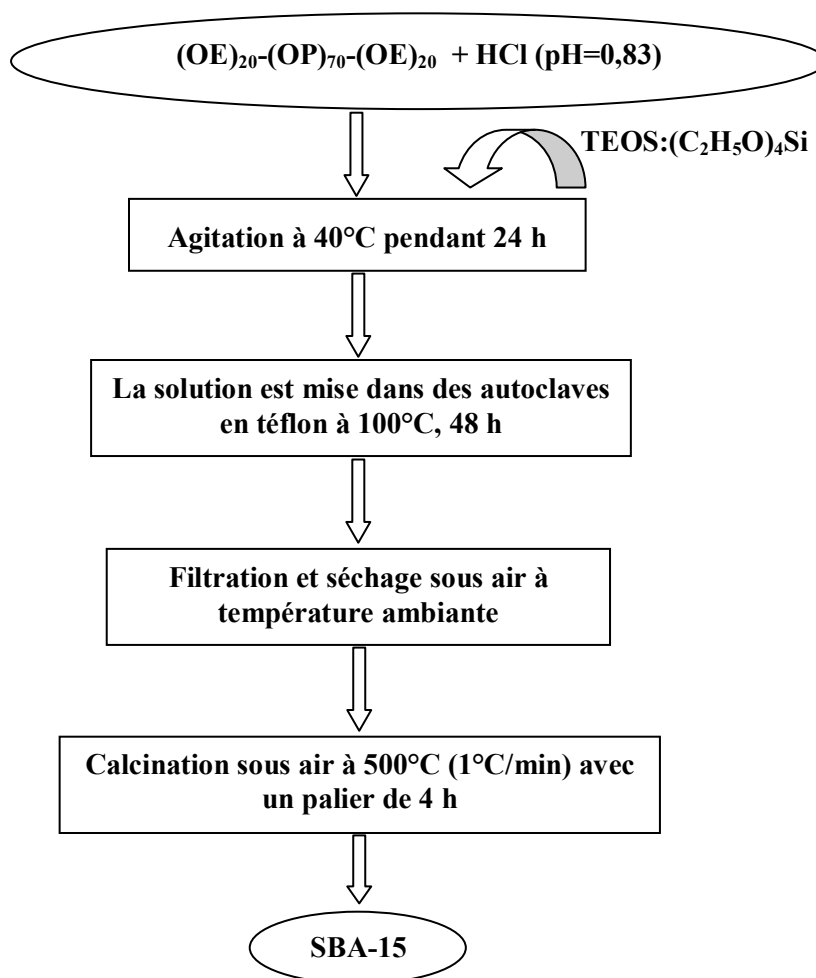


Figure II.1: Protocole de synthèse du matériau SBA-15

(OE : oxyde d'éthylène, OP : oxyde de propylène)

II.1.2. Synthèse des matériaux mésoporeux Mn/SBA-15(n) par voie post-synthétique :

Le protocole de synthèse est schématisé sur la figure II.2. La quantité de nitrate de manganèse a été choisie de façon à obtenir dans le gel de synthèse les rapports molaires Si/Mn=20 et 60 ; ces matériaux sont nommés respectivement Mn/SBA-15(20) et Mn/SBA-15(60).

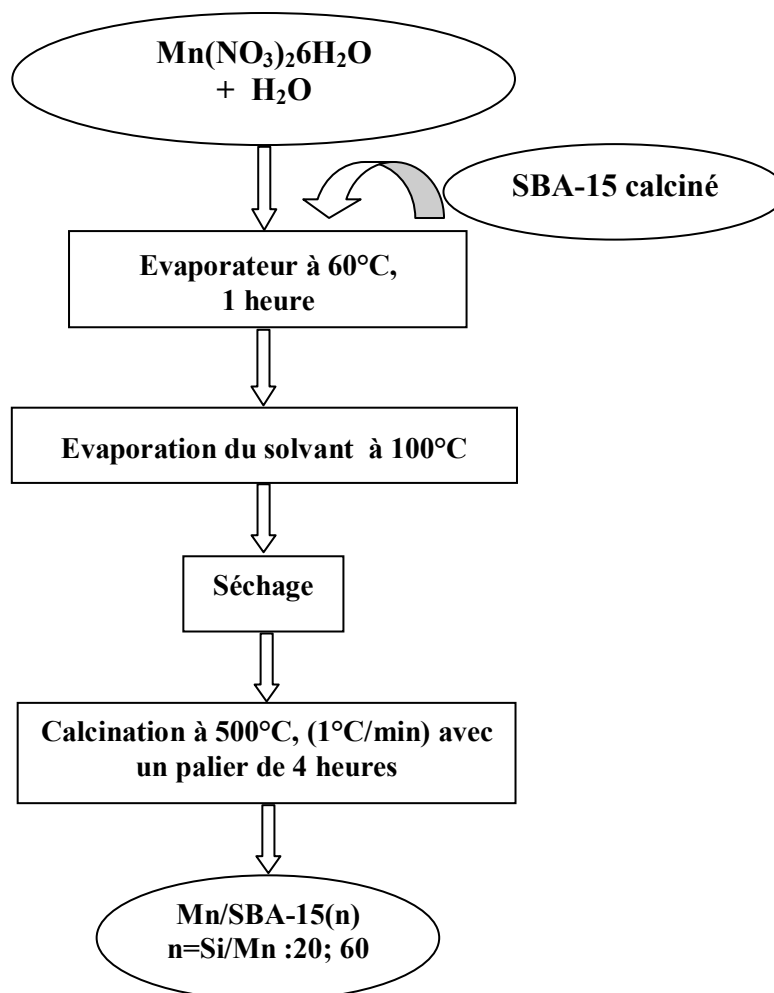


Figure II.2: Protocole de synthèse des matériaux Mn/SBA-15(n) par voie post-synthétique.

II.2. Préparation des matériaux Mn-SBA-15(n) par voie hydrothermale en milieu faiblement acide à pH= 6:

Les matériaux Mn-SBA-15(n) ont été préparés par synthèse hydrothermale en milieu faiblement acide (figure II.3). La quantité de nitrate de manganèse a été choisie de façon à obtenir dans le gel de synthèse les rapports molaires Si/Mn=20 et 60 ; ces matériaux sont nommés respectivement Mn-SBA-15(20) et Mn-SBA-15(60).

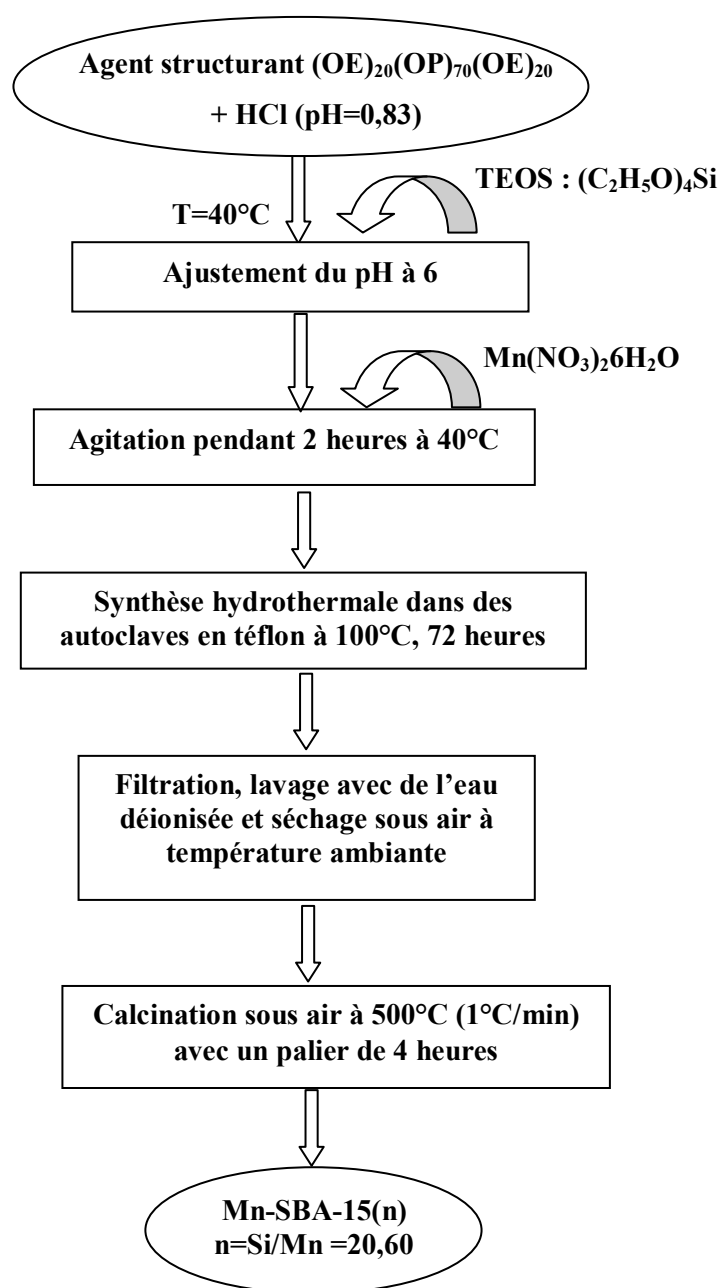


Figure II.3 : Protocole de synthèse des matériaux Mn-SBA-15(n) en milieu faiblement acide.

(OE : oxyde d'éthylène ; OP : oxyde de propylène)

II.3. Préparation des matériaux Mn-SBA-15(n) par voie hydrothermale en milieu acide à pH=3 :

Le protocole de synthèse des matériaux Mn-SBA-15(n) est schématisé sur la figure II.4. La quantité de nitrate de manganèse a été choisie de façon à obtenir dans le gel de synthèse les rapports molaires Si/Mn=20 et 60 ; ces matériaux sont nommés respectivement Mn-SBA-15(20) et Mn-SBA-15(60).

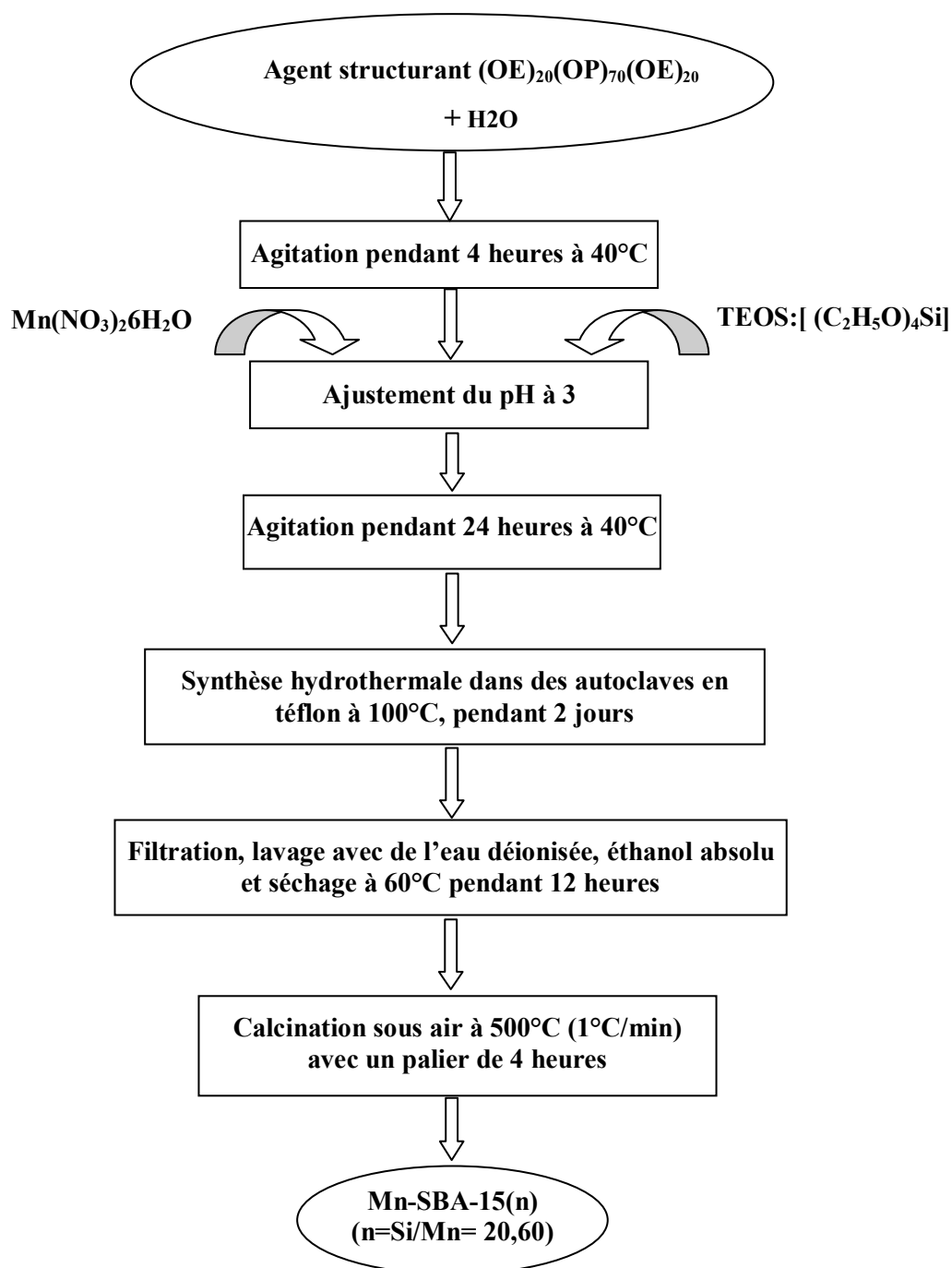


Figure II.4 : Protocole de synthèse des matériaux Mn-SBA-15(n) en milieu acide.

(OE : oxyde d'éthylène, OP : oxyde de propylène)

II.4. Matériaux mésoporeux synthétisés par assemblage de nanoparticules Me-MFI (Me :Mn, Co) autour du copolymère tribloc P123 :

II.4.1. Matériaux mésoporeux MnSM(n):

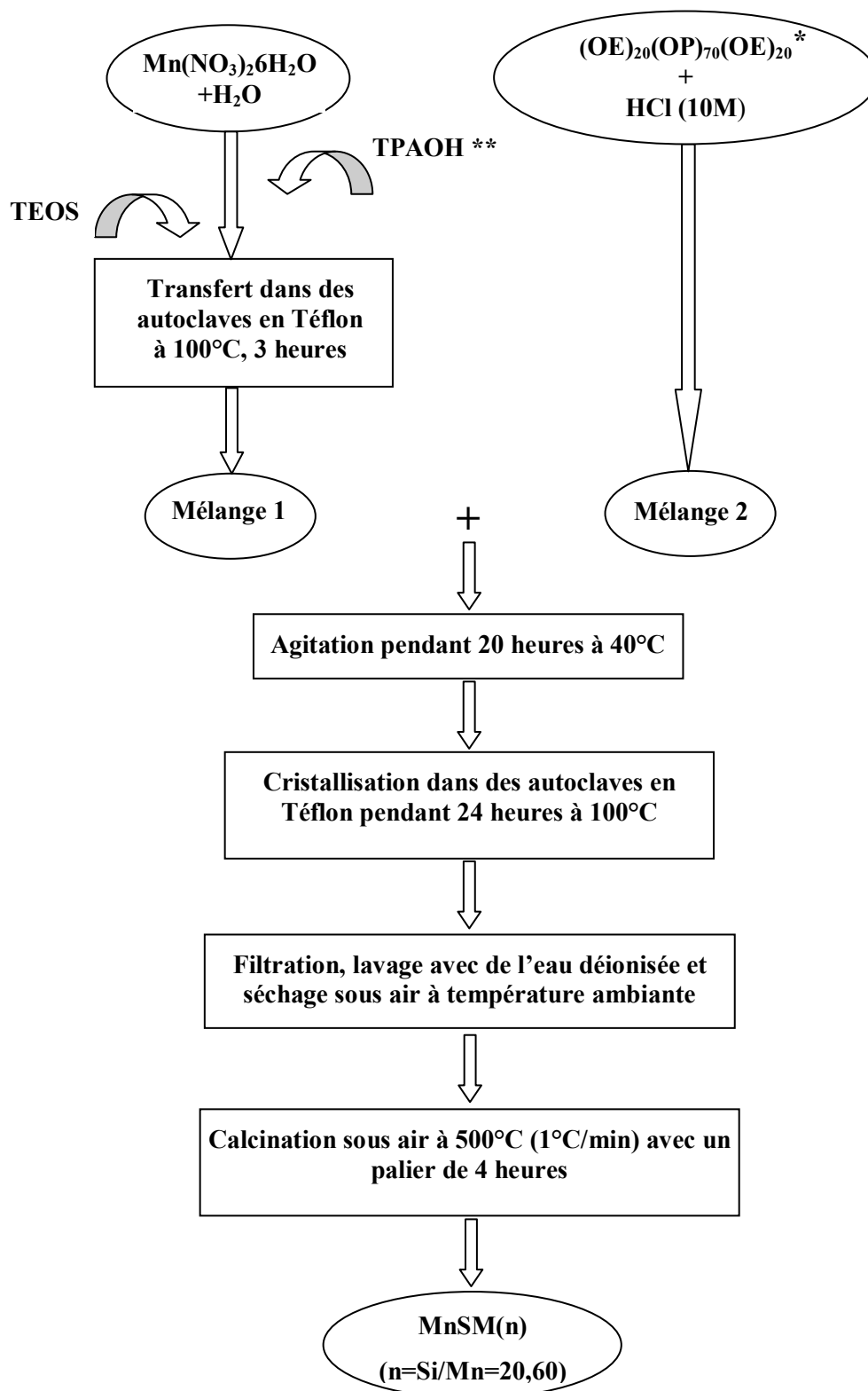


Figure II.5: Protocole de synthèse des matériaux MnSM(n) par assemblage de Nanoparticules MnS1.

* (OE : oxyde d'éthylène ; OP : oxyde de propylène)

** TPAOH : tétrapropyl ammonium hydroxyle

La figure II.5 montre le protocole de synthèse des matériaux MnSM(n) où n est le rapport molaire Si/Mn dans le gel de synthèse (Si/Mn=20 et 60) ; ces matériaux sont nommés respectivement MnSM(20) et MnSM(60).

II.4.2. Matériaux mésoporeux CoSM(n):

Les matériaux mésoporeux CoSM(n) ont été préparés selon le même protocole que celui utilisé pour la synthèse des matériaux mésoporeux MnSM(n). La quantité de nitrate de cobalt a été choisie de façon à obtenir dans le gel de synthèse les rapports molaires Si/Co =20 et 60 ; ces matériaux sont nommés respectivement CoSM(20) et CoSM(60).

III. Synthèse des oxydes mésoporeux dopés à l'argent :

III.1. Préparation du matériau mésoporeux Mn_xO_y par nanomoulage :

Nous avons préparé l'oxyde de manganèse mésoporeux Mn_xO_y en utilisant la SBA-15 comme agent structurant par la méthode solide-liquide-cristallisation selon le protocole suivant :

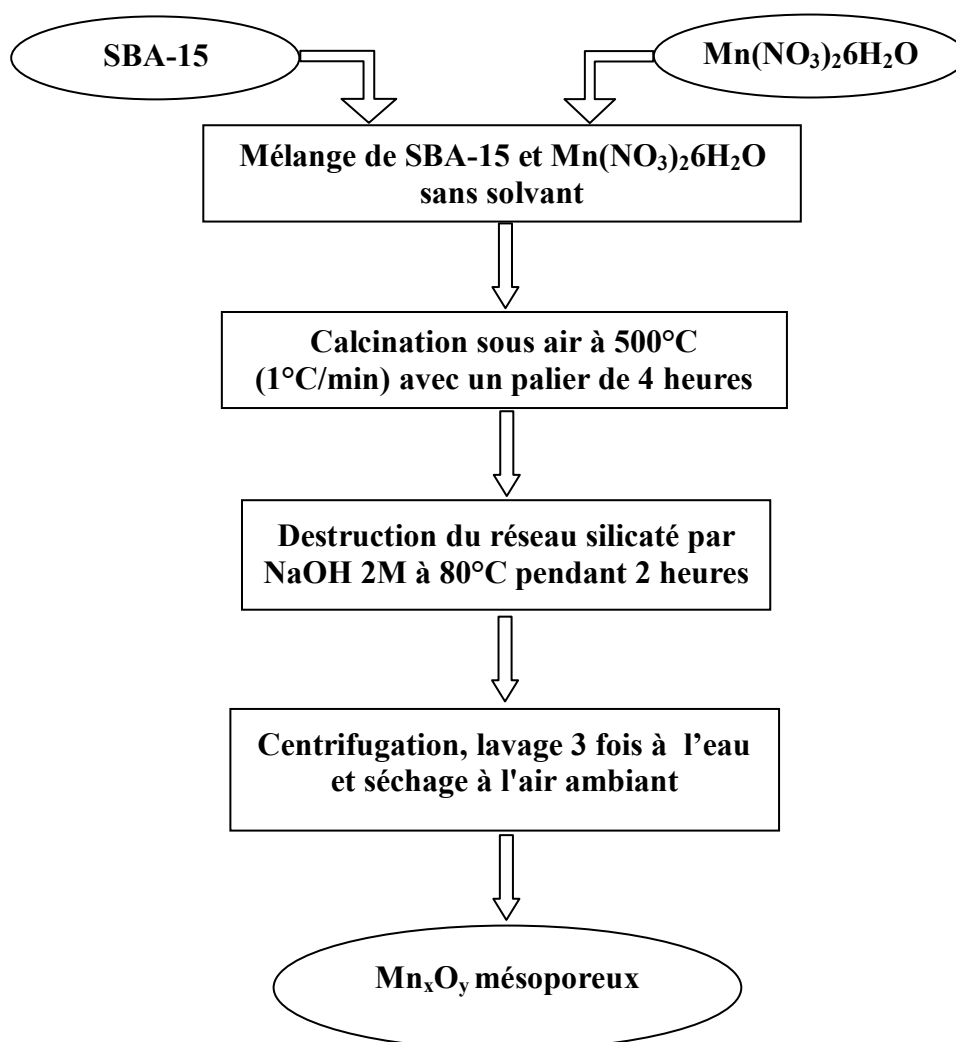


Figure II.6: Protocole de synthèse du matériau Mn_xO_y mésoporeux par la méthode solide-liquide-cristallisation.

III.2. Préparation des matériaux mésoporeux à base d'argent supporté sur Mn_xO_y :

III.2.1. Préparation des matériaux Ag/Mn_xO_y par imprégnation à humidité naissante (WI):

Le protocole de synthèse est schématisé sur la figure II.7. Les quantités de nitrate d'argent ont été choisies de façon à obtenir des pourcentages massiques de 1% et 4%. Les matériaux obtenus sont nommés 1%- Ag/Mn_xO_y -WI et 4%- Ag/Mn_xO_y -WI.

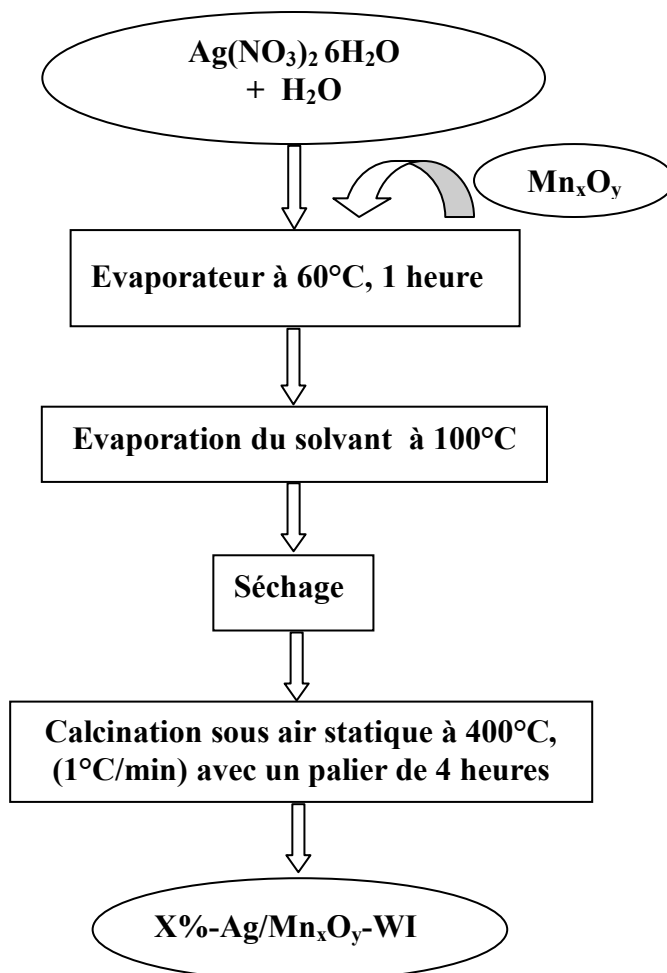


Figure II.7: Protocole de synthèse des matériaux $X\%-Ag/Mn_xO_y$ -WI par imprégnation à humidité naissante ($X=1$ et 4).

III.2.3. Préparation des matériaux Ag/Mn_xO_y par dépôt–précipitation à l’urée (DPU):

La méthode de dépôt-précipitation est la méthode la plus utilisée pour la préparation des catalyseurs à base de nanoparticules d’or. Les matériaux 1% et 4%-Ag/Mn_xO_y (1% et 4 % correspondent aux pourcentages massiques en argent) sont préparés suivant le protocole décrit par Tsubota et al. [2], en utilisant l’urée comme agent précipitant, le nitrate d’argent comme source d’Ag et Mn_xO_y comme support (Figure II.8). Les matériaux obtenus sont nommés 1%-Ag/Mn_xO_y-DPU et 4%-Ag/Mn_xO_y-DPU.

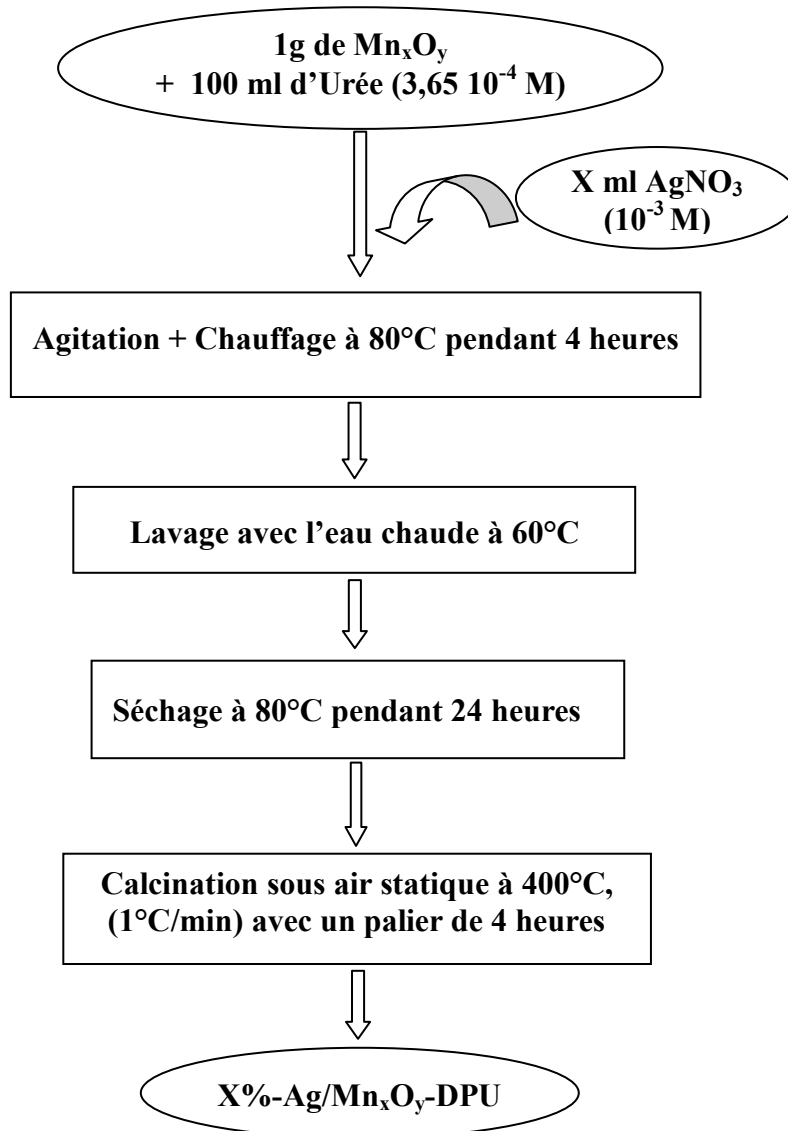


Figure II.8: Protocole de synthèse des matériaux X%-Ag/Mn_xO_y-DPU par dépôt–précipitation à l’urée (X=1 et 4).

III.2.4. Préparation des matériaux $\text{Ag}/\text{Mn}_x\text{O}_y$ par imprégnation en utilisant le citrate trisodique comme agent réducteur (IRC):

Les matériaux $X\%-\text{Ag}/\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-IRC}$ ($X\%=1\%$; 4% : pourcentages massiques en argent) sont préparés par dispersion des nanoparticules d'argent sur le support Mn_xO_y par une méthode chimique simple en utilisant la réaction de réduction de AgNO_3 avec du citrate trisodique ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$) [3]. Le protocole de synthèse est schématisé sur la figure II.9.

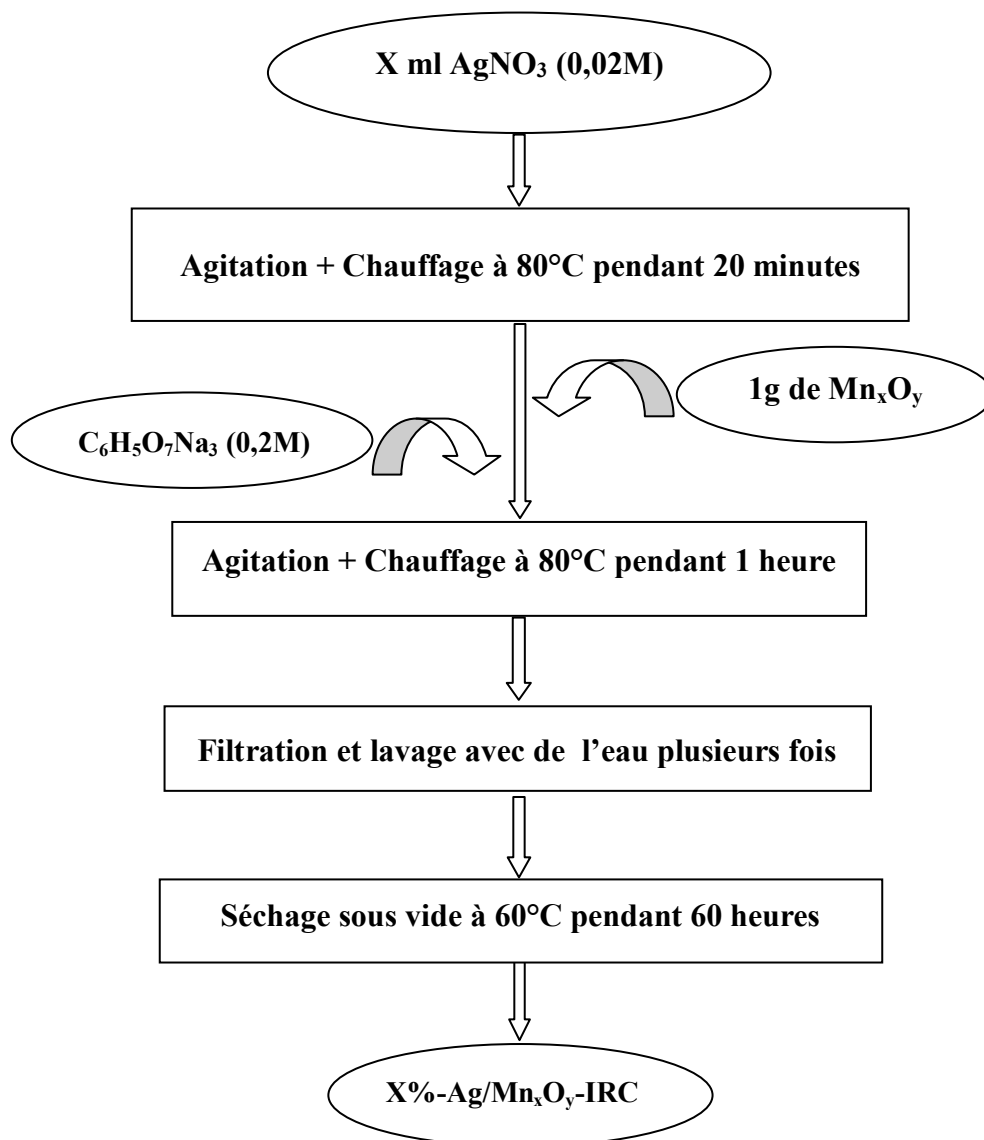


Figure II.9: Protocole de synthèse des matériaux $X\%-\text{Ag}/\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-IRC}$ par imprégnation en utilisant le citrate trisodique comme agent réducteur ($X=1$ et 4).

III.3. Préparation des matériaux à base d'argent supporté sur SBA-15 :

Les matériaux à base d'argent supporté sur SBA-15 ont été préparés selon les mêmes protocoles que ceux utilisés pour la synthèse des matériaux à base d'argent supporté sur l'oxyde de manganèse mésoporeux.

Les matériaux obtenus sont nommés 1%-Ag/SBA-15-WI, 4%-Ag/SBA-15-WI, 1%-Ag/SBA-15-DPU, 4%-Ag/SBA-15-DPU, 1%-Ag/SBA-15-IRC et 4%-Ag/SBA-15-IRC, où 1% et 4% représentent les pourcentages massiques en Ag dans le matériau ; WI, DPU, IRC sont respectivement les protocoles de synthèses par imprégnation à humidité naissante, déposition-précipitation à l'urée et imprégnation en utilisant le citrate trisodique comme agent réducteur.

VI. Techniques de caractérisation :

Les matériaux préparés ont été caractérisés par différentes techniques :

- Diffraction des rayons X (DRX)
- Adsorption-désorption d'azote
- Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF)
- Spectroscopie UV-visible à réflexion diffuse (UVDR)
- Oxydation du cyclohexane

IV.1. Diffraction des Rayons X :

La diffraction des rayons X sur poudres consiste à faire diffracter un faisceau monochromatique de rayons X par un grand nombre de cristaux d'orientations aléatoires.

Parmi ceux-ci, il s'en trouvera toujours un nombre suffisant pour lesquels la famille de plans réticulaires (hkl) fait avec le faisceau incident un angle défini par la relation de Bragg et ces plans se comporteront alors comme des miroirs vis-à-vis des rayons X. Chaque microcristal orienté convenablement donne alors un rayon diffracté formant un angle 2θ avec le faisceau incident. A l'aide de la loi de Bragg, les distances de répétition au sein du réseau peuvent être ainsi déterminées [4]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (1)$$

où θ est l'angle d'incidence, d_{hkl} la distance séparant deux plans réticulaires, n l'ordre de la diffraction et λ la longueur d'onde du rayonnement incident ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ pour la raie $K\alpha$ du cuivre qui est généralement utilisée).

L'arrangement atomique local au sein des parois des matériaux mésoporeux est dépourvu de régularité au contraire des zéolithes qui possèdent un caractère cristallin bien défini. Par diffraction des rayons X, une large bande sera observée pour des valeurs 2θ comprises entre 20° et 30° , ce qui caractérise la propriété amorphe des parois.

Des mesures par DRX aux bas angles des matériaux mésoporeux révèlent en général plusieurs réflexions dont une qui est très intense. Celles-ci proviennent d'un phénomène de diffraction ayant lieu au niveau des seuls éléments périodiques de structure que sont les canaux (figure II. 1.a). En considérant un matériau mésoporeux constitué de canaux rectilignes, parallèles entre eux et empilés hexagonalement (en « nid d'abeille »), la réflexion principale provient de la répétition de la distance entre deux plans réticulaires. En fait, il s'agit de la réflexion sur les plans 100 (figure II.10). Son intensité ainsi que sa largeur fournira une indication quant à la régularité de la taille des pores des matériaux préparés. Des réflexions secondaires moins intenses caractérisent les distances interréticulaires 110, 200 et 210, indicatives d'une symétrie hexagonale dans l'arrangement des canaux (figure II.10 a) [1].

La raie (210) est souvent peu intense et noyée dans le bruit de fond. Les deux raies (110) et (200) ne sont souvent pas distinctes et forment alors une seule raie large appelée alors deuxième ordre. L'absence de ces raies est le signe d'une distorsion du réseau hexagonal et d'un matériau moins bien organisé. D'autre part, un élargissement de la raie (100) peut être attribué à une variation de la distance de répétition (empilement peu régulier) ou à la faible taille des monodomains organisés[5].

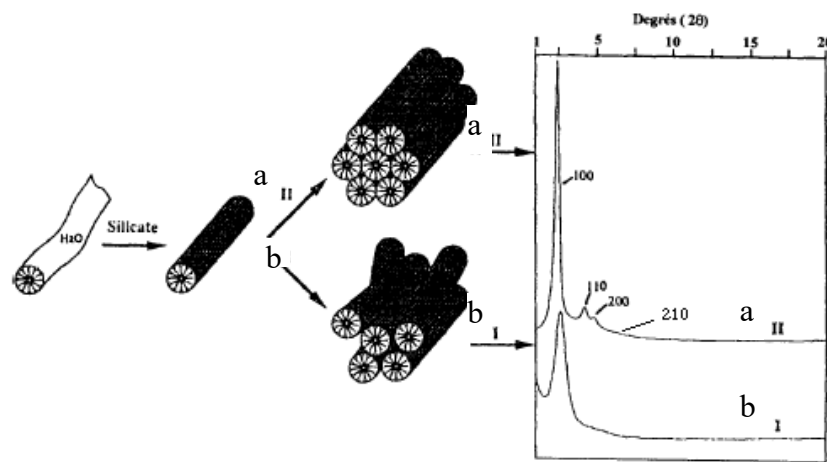


Figure II.10: Diffractogrammes aux bas angles des matériaux mésoporeux
a : SBA-15 possédant une organisation hexagonale : présence des réflexions secondaires
b: arrangement non régulier des canaux (type MSU, par exemple)

Dans le cas d'une maille hexagonale bidimensionnelle, les distances réticulaires peuvent être mises en relation avec le paramètre de maille a_0 selon la formule :

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk)}} \quad (2)$$

A partir de la distance d_{100} , le paramètre de maille peut être calculé par la formule :

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (3)$$

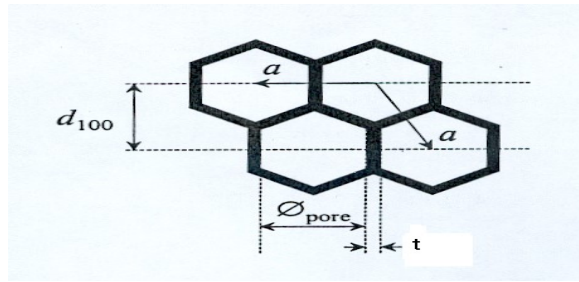


Figure II.11 : Relation entre le paramètre de maille (a), le diamètre poreux ($\varnothing_{\text{pore}}$) et l'épaisseur de mur (t) pour une structure hexagonale.

La figure II.11 illustre que le paramètre de maille correspond à la somme du diamètre poreux et de l'épaisseur des parois séparant deux canaux adjacents. En soustrayant la taille des pores (déterminée par adsorption-désorption d'azote) du paramètre de maille, il est aisé de calculer l'épaisseur des parois.

IV.2. Adsorption-désorption d'azote:

La manométrie d'adsorption d'azote sert à déterminer les caractéristiques texturales des solides (surfaces, volumes et distribution en tailles de pores). La quantité d'azote physisorbé à température constante (77°K) à la surface d'un solide est mesurée en fonction de la pression. On obtient une isotherme d'adsorption en travaillant à pression croissante puis une isotherme de désorption en travaillant à pression décroissante.

Selon la classification de Brunauer, Emmett et Teller il existe 5 types d'isothermes de physisorption [6]; cette classification a été reprise par l'IUPAC en 1985 [7] ; dans laquelle a été ajoutée une isotherme d'adsorption à marches, notée VI.

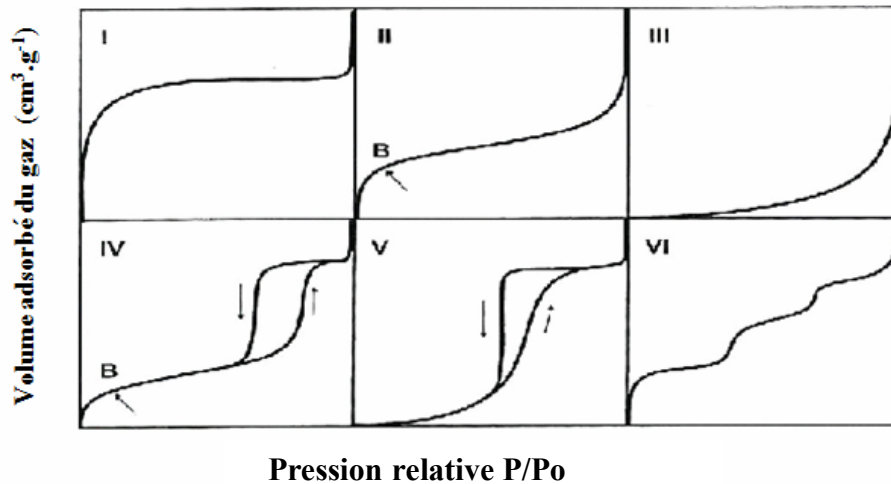


Figure II.12 : Les six types d'isotherme d'adsorption selon la classification de L'I.U.P.A.C [7].

- Les isothermes de type **I** correspondent à des solides microporeux, c'est-à-dire possédant des pores de diamètres inférieurs à 2 nm. En effet, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche, ou d'un remplissage des micropores avec saturation une fois le volume disponible entièrement rempli.
- Les isothermes de types **II** et **III** correspondent à des solides non poreux ou macroporeux, pour lesquels le diamètre de pores est supérieur à 50 nm. Le type III est très rare et est lié à une chaleur d'adsorption quasiment nulle. Avant le point B (isotherme de type **II**, faibles valeurs de pressions relatives P/P_0), une monocouche de molécule d'azote se constitue sur le solide. Au-delà de ce point, à des pressions plus élevées, on observe une adsorption multicouche. La section quasi-linéaire du graphe correspond à l'augmentation progressive de l'épaisseur de la couche d'azote adsorbée qui continue jusqu'à ce que la pression de condensation soit atteinte. L'adsorption sur ce substrat est totalement réversible.
- Les isothermes de type **IV** et **V** correspondent à des solides possédant des pores de diamètres compris entre 2 et 50 nm (mésopores) dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible : on observe généralement une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption. La différence de pression entre le remplissage d'un pore et sa vidange est dû à l'énergie nécessaire pour former un ménisque dans un pore plus important que celle qu'il faut pour le détruire. Le type **V** est très rare et est associé à des solides dont la chaleur d'adsorption est quasiment nulle.
- Les isothermes à marche du type **VI** sont rares également. Elles sont obtenues avec des surfaces assez bien définies comme des noirs de carbone graphités.

Il est fréquent d'observer une hystérésis de la courbe de désorption par rapport à la courbe d'adsorption. Les différentes formes de la boucle d'hystérésis ont été schématisées et classées par l'IUPAC (figure II.13) [7].

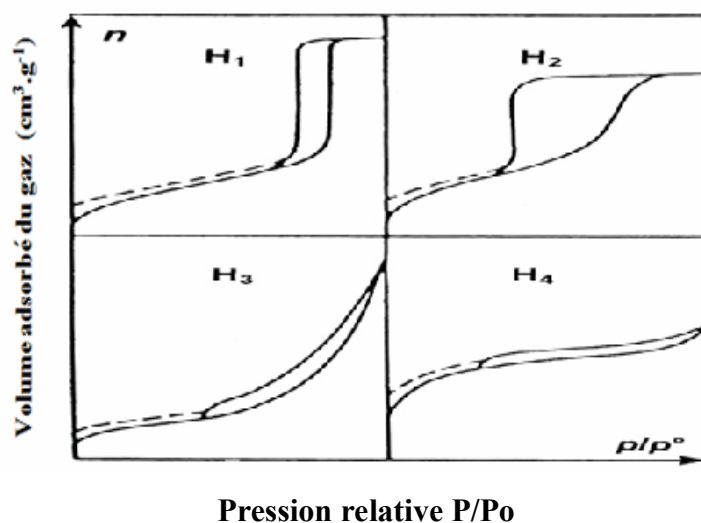


Figure II.13 : différents types de boucle hystérèse selon la classification de l'IUPAC [7].

Les deux boucles d'hystérésis notées **H1** et **H2** apparaissent sur des isothermes du type **IV**, caractérisées par un palier de saturation et sont représentatives des adsorbants mésoporeux.

- **La boucle d'hystérésis H1** présente des branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales : elle est observée dans le cas d'adsorbants ayant une distribution très étroite de mésopores.
- **La boucle d'hystérésis H2** est observée dans le cas d'adsorbants ayant des mésopores en intercommunication.

Par contre, les deux boucles d'hystérésis notées **H3** et **H4** apparaissent sur des isothermes de type **II** qui ne présentent pas de palier de saturation. Dans ces conditions, la branche de désorption n'est pas toujours reproductible et dépend souvent de la valeur maximale de la quantité adsorbée aux pressions relatives voisines de 1.

- **La boucle d'hystérésis H3**, observée dans le cas où l'adsorbant forme des agrégats, peut être attribuée à une condensation capillaire s'effectuant dans une texture non rigide et n'est pas caractéristique d'une mésoporosité définie.
- **La boucle d'hystérésis H4** est souvent observée avec des adsorbants microporeux ayant des feuillets liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire.

IV.2.1. Calcul de la surface spécifique : la théorie BET

Cette théorie a été formulée en 1938 par Brunauer, Emmet et Teller afin de formaliser les phénomènes d'adsorption multicouches sur une surface [8]. Cette théorie décrit la surface comme un ensemble de sites d'adsorption possédant la même énergie d'adsorption. Chaque molécule adsorbée joue le rôle d'un nouveau site d'adsorption dans la couche suivante. L'adsorption est donc décrite comme un remplissage de différentes couches de sites d'adsorption possédant deux niveaux d'énergie d'adsorption : E_1 pour les sites d'adsorption de la surface (correspondant à la monocouche ou première couche) et E_L pour les sites de toutes les couches suivantes. Cette théorie aboutit alors à l'équation (4) suivante dite équation de BET [9] :

$$(P/P_0) / [V_{ads}(P_0 - P)] = [1 / (V_m \cdot C)] + [(C-1) / (V_m \cdot C)] P / P_0 \quad (4)$$

où,

V_m = volume de la monocouche

V_{ads} : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P ,

C = coefficient BET, C_{BET}

Le volume de la monocouche V_m permet de calculer la surface spécifique et le coefficient

C_{BET} est un indicateur de polarité de surface.

La valeur du coefficient C_{BET} correspond en première approximation à l'équation (5) suivante:

$$C_{BET} = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (5)$$

où,

E_1 = énergie d'adsorption de la première couche

E_L = énergie d'adsorption des couches suivantes qui est attribuée à l'énergie de liquéfaction de l'azote

L'application de l'équation BET est couramment utilisée pour calculer la surface spécifique d'un solide. La zone de validité de l'équation est limitée à l'adsorption monocouche-multicouches.

Ce domaine est souvent décrit dans la littérature comme correspondant à $0,05 < P/P_0 < 0,35$.

En pratique, il est souvent nécessaire de réduire ce domaine à $0,1 - 0,3$. Cette équation est de la forme $Y = AX + B$ avec :

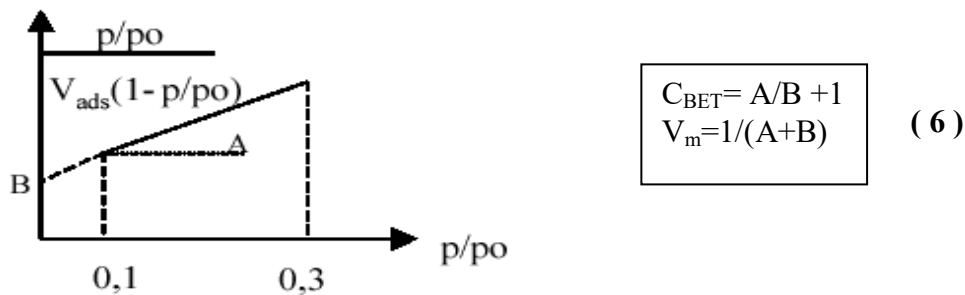
$$Y = (P/P_0) / (V_{ads} (1 - (P/P_0)))$$

$$X = (P/P_0)$$

$$A = (C-1) / (V_m \cdot C)$$

$$B = 1 / (V_m \cdot C)$$

Le tracé de l'équation (4) ci-dessus en fonction de P/P_0 donne une droite si le modèle BET s'applique :



L'ordonnée à l'origine B et la pente A de la droite donnent les valeurs de C_{BET} et V_m .

Le calcul de la surface BET (S_{BET}) à partir du volume de la monocouche (V_m) est le suivant:

$$S_{BET} \text{ (m}^2\text{/g)} = N \cdot A \cdot V_m \cdot 10^{-20} / m \cdot V_M \quad (7)$$

m : masse du solide analysée

A : aire occupée par une molécule d'adsorbat (16,2 Å pour N_2)

N : nombre d'Avogadro

V_M : volume molaire 22414 $\text{cm}^3\text{/mol}$.

Dans le cas de l'azote, l'équation (4) devient :

$$S_{BET} \text{ (m}^2\text{/g)} = 4,35 \cdot V_m \quad (8)$$

Il faut noter que la surface recouverte par une molécule d'azote adsorbée dépend fortement de l'interaction entre la molécule et la surface [10]. Sur une surface où l'interaction avec la molécule d'azote est forte, A sera prise égale à 13,52 Å. La surface ainsi calculée sera notée S^* .

IV.2.2. Calcul du volume poreux :

Le volume poreux (V_p) est calculé à partir de l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote d'après le volume gazeux V_{ads} obtenu à la fin du remplissage des pores (après la marche). L'isotherme nous permet d'évaluer le volume total adsorbé (Figure II.14).

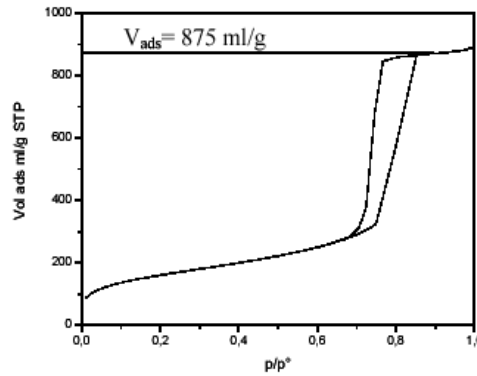


Figure II.14 : Evaluation du volume adsorbé directement à partir de l'isotherme.

Le volume adsorbé mesuré lors de l'analyse est un volume gazeux dans les conditions STP (conditions standard de température et de pression) qu'il faut transformer en un volume hydraulique (ml/g). Le calcul permettant d'obtenir la valeur du volume poreux (V_p) à partir du volume gazeux (V_{ads}) est :

$$V_p(\text{ml/g}) = V_{ads} * (\rho_g / \rho_l) \quad (9)$$

où ρ_g et ρ_l sont les masses volumiques de l'adsorbant, respectivement à l'état gazeux et liquide.

Pour l'azote à 77K $\rho_g / \rho_l = 1,547 \cdot 10^{-3}$.

De ce fait, si le solide ne présente pas de microporosité, le volume poreux ainsi calculé sera le volume mésoporeux.

IV.2.3. Détermination de la répartition poreuse:

L'étude des solides mésoporeux est étroitement liée au phénomène de condensation capillaire et à son expression quantitative donnée par l'équation de Kelvin qui relie la pression de condensation de l'adsorbant et r_K le rayon du ménisque formé à l'intérieur du pore :

$$\ln P/P_0 = - f \cdot \gamma \cdot V \cdot \cos\theta / R T r_K \quad (10)$$

γ : tension superficielle de l'adsorbant à la température T

$r_K = r_p - t$; r_p : rayon du pore, t : épaisseur de la couche adsorbée et r_K : rayon de Kelvin

R: constante des gaz parfaits

θ : angle de contact (pris égal à zéro)

V: volume molaire du liquide (condensat)

f: facteur de forme (dépend de la forme du ménisque).

Différentes méthodes ont été proposées dans la littérature pour tenir compte de facteurs telles que la forme des pores, leur longueur ou encore la courbure du ménisque. Les valeurs de l'épaisseur t doivent être calculées à partir des données d'adsorption obtenues pour un solide non poreux de même nature que l'échantillon. Dans la pratique on utilise les expressions

mathématiques « standards » établies expérimentalement. Parmi les plus utilisées, on trouve dans le cas de l'azote l'expression de Halsey :

$$t = 3,5.(5/\log P/P_0)^{1/3} \quad (11)$$

ou encore celle utilisée par Harkins et Jura :

$$t = [13,99/(0,034-\log P/P_0)]^{1/2} \quad (12)$$

Les incréments de volume et de surface correspondant à chaque famille de pores sont obtenus à l'aide d'un modèle géométrique de forme de pore. La répartition poreuse s'obtient en traçant la courbe dV/dr_p en fonction de r_p . Différentes méthodes de calcul ont été proposées dans la littérature, la méthode BJH [11] du nom de ses auteurs (Barrett, Joyner et Halenda) étant la plus simple et de loin la plus fréquemment employée.

Le principe de la méthode BJH est simple [12]. Il consiste à diviser la branche de désorption de l'isotherme en intervalle de pression relative. Le calcul s'effectue en partant des pressions relatives les plus élevées. A chaque décrétement de pression, le volume désorbé dV provient à la fois :

- de la vidange capillaire des pores dont le rayon correspond aux pressions relatives données par la loi de Kelvin.
- et de la diminution de l'épaisseur du film adsorbé sur les parois des pores déjà vidés de leur condensat capillaire.

Les mesures ont été effectuées au niveau de notre laboratoire « LCSCO », à l'aide d'un appareil NOVA 1000e (Qantachrome instrument) (Figure. II. 15).



Figure II. 15. Appareil NOVA 1000e employé pour les mesures BET.

IV.3. Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse (UVRD) :

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse qui utilise un rayonnement dans les gammes ultraviolet et visible du spectre électromagnétique (de 200 à 800 nm). Cette méthode permet d'identifier les transitions électroniques de molécules organiques et inorganiques. Le rayonnement incident, d'énergie $E = h \lambda$, est absorbé par le système par passage d'un électron de valence dans un niveau excité. Lorsque l'échantillon est en phase liquide, cette transition s'illustre généralement par de larges bandes d'absorption peu nombreuses. Ainsi, un spectre d'absorption correspond au tracé de l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ .

La spectroscopie en réflexion diffuse est basée sur l'analyse du flux lumineux réfléchi par des échantillons solides. Des informations sur la nature des matériaux étudiés peuvent être obtenues dans la mesure où le chromophore absorbe, avant réflexions, une partie de la lumière dans le domaine spectral considéré.

Le principe de la UV-Vis en réflexion diffuse est le suivant. Lorsqu'un rayonnement lumineux rencontre une surface il peut être, a priori, partiellement transmis et/ou réfléchi. Si l'épaisseur de l'échantillon est suffisante, la partie transmise est nulle et on observera uniquement la partie réfléchi. L'analyse en réflexion diffuse est réalisée dans ces conditions.

Il existe plusieurs types de réflexion de la lumière (figure II.16).

- La réflexion spéculaire (**RS**) correspond au rayonnement réfléchi de même composition spectrale que le rayonnement incident. Lorsque le rayonnement est réfléchi avec un angle identique à celui du rayonnement incident, on parle de réflexion spéculaire vraie (**RSV**).
- La réflexion diffuse (**RD**) trouve son origine dans les rayonnements qui après avoir pénétré plus ou moins profondément dans le matériau ressortent de celui-ci avec des directions quelconques. Dans ces conditions le rayonnement a pu être absorbé partiellement par des molécules présentes dans l'échantillon ou adsorbées à sa surface.

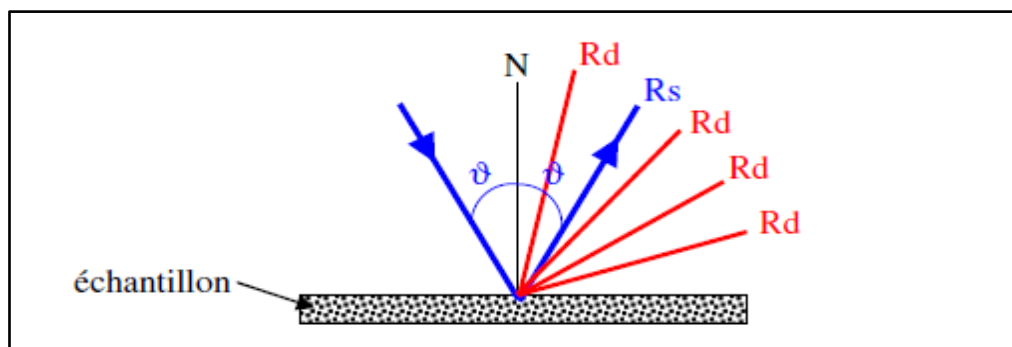


Figure II.16 : Les deux composantes de réflexion : spéculaire (RS) et diffuse (RD).

La réflexion spéculaire étant le résultat d'une réflexion du rayonnement incident à la surface du matériau, elle ne contient pas d'informations sur le pouvoir absorbant de l'échantillon, contrairement à la réflexion diffuse. Les rayonnements spéculaires sont considérés comme des rayonnements parasites et ils sont partiellement éliminés lors de la mise en place d'un dispositif optique sélectif.

Appareillage :

Le spectre d'absorption est obtenu après analyse de la lumière transmise ou réfléchi par le milieu absorbant placé entre la source de lumière et le détecteur. Les spectrophotomètres comprennent une ou deux sources polychromatiques, un milieu dispersif qui sépare les différentes fréquences (monochromateur à prisme, ou à réseau ou les deux à la fois), une cellule contenant l'échantillon, un système de détection (photomètre). Le photomètre mesure et compare l'intensité lumineuse avant et après interaction avec la substance. L'intensité émise par la source ainsi que la réponse du détecteur variant avec la fréquence, l'intensité transmise ou réfléchi I doit être comparée à l'intensité incidente I_0 pour toutes les fréquences (double faisceau).

Nos analyses sont effectuées sur un instrument Perkin Elmer Lambda 800 UV/Vis Spectromètre (figure II.17).

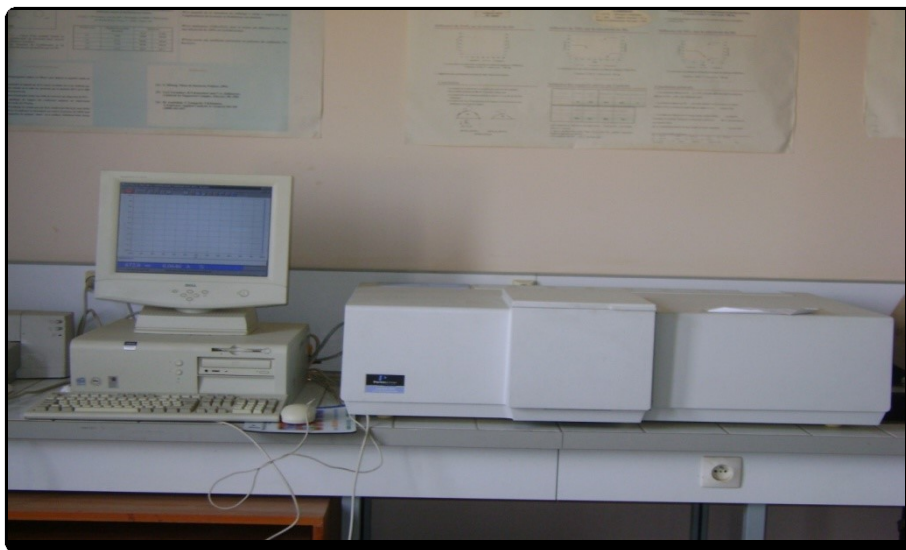


Figure II.17: Appareil de l'Ultraviolet-visible (Perkin Elmer Lambda 800).

IV.4. Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF):

La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier est une méthode d'analyse qui utilise un rayonnement dans la gamme Infrarouge des radiations électromagnétiques. C'est une des méthodes les plus couramment utilisées pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Classiquement l'étude d'un échantillon

est réalisée entre 400 et 4000 cm^{-1} . On observe ainsi des bandes de transition, pouvant correspondre à plusieurs modes de vibration. On a ainsi :

- ✓ les vibrations d'élongation (ν), signature d'une vibration selon la liaison. De plus on peut distinguer les élongations symétriques les élongations asymétriques.
- ✓ les vibrations de déformation (δ).

Dans le cas des matériaux qui nous intéressent, le suivi de certaines bandes est particulièrement pertinent pour qualifier l'évolution de la surface. Les nombres d'onde concernés sont regroupés dans le Tableau II.2.

Tableau II.2 principaux nombres d'ondes pour l'étude d'une silice.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Vibration
3300 – 3600	ν (O-H) de l'eau et des silanols de surface
1650	δ (H_2O) hors du plan
950 – 1300	ν (Si-O) asymétrique des tétraèdres SiO_4
800	ν (Si-O) symétrique des tétraèdres SiO_4
450	δ (O-Si-O) d'angle de valence des tétraèdres SiO_4

La caractérisation des bandes de vibration Si-O du réseau silicique a été effectuée par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier. Les spectres ont été enregistrés entre 1600-400 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 600 Series FTIR Spectrometer (figure II.18).



Figure II.18: Appareil de IRTF (Cary 600 Series FTIR Spectrometer).

IV.5. Test d'oxydation du cyclohexane en phase liquide :

IV.5.1. Description du test catalytique :

La réaction d'oxydation du cyclohexane sur les différents catalyseurs mésoporeux calciné est effectuée dans des autoclaves en téflon, chauffés dans un bain d'huile à une température de 100°C, en utilisant TBHP comme oxydant et l'acétonitrile comme solvant.

Le système est maintenu sous agitation magnétique pendant un temps donné. Les produits de la réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (CPG).

IV.5.2. Caractérisation par chromatographie en phase gaz :

Les analyses des produits de la réaction d'oxydation du cyclohexane ainsi que les réactifs se font sur un chromatographe en phase gaz (figure II.19) ; équipé d'une colonne capillaire HP-FFAP, d'une longueur 30 m, diamètre 0,32 mm, l'épaisseur du film 0,25 μm ; et d'un détecteur FID (détecteur à ionisation de flamme).



Figure II.19 : Appareil de chromatographe en phase gaz (CPG) (YOUNGLIN (YL Instrument 6500GC System)).

La colonne sert à séparer respectivement les composants: cyclohexane, acétonitrile, ter-butanol, éthanol (étalon interne), cyclohexanone , cyclohexanol.

Nous utilisons l'azote comme gaz vecteur.

Les analyses sont faites dans les conditions suivantes :

➤ Température :

Injecteur = 250°C.

Détecteur = 250°C.

➤ Four:

$T_{\text{initiale}}=80^{\circ}\text{C}$

$t_{\text{initiale}}=4\text{ min}$

$T_{\text{final}}=120^{\circ}\text{C}$

Pas = 10°C/min

$$t_{\text{final}}=12 \text{ min}$$

➤ pressions :

$$P_{\text{N}_2}=20\text{MPa}$$

$$P_{\text{H}_2} = 40\text{MPa}$$

$$P_{\text{O}_2} = 20\text{Mpa}$$

On prélève 1ml du mélange réactionnel, à la fin de la réaction, et on ajoute 0.08 ml de l'étalon interne qui est le éthanol et 0,1 g de triphenylphosphine; ensuite on injecte, à l'aide d'une micro-seringue, 0,3 μl de l'échantillon dans la CPG et on obtient un chromatogramme.

Les concentrations de ces produits dans le mélange réactionnel sont calculées par la relation suivante :

$$C_i/C_{\text{et}} = (A_i/A_{\text{et}}) / (\lambda_i/\lambda_{\text{et}}) \quad (13)$$

Où :

C_i : la concentration du produit i

A_i : la surface du produit i

C_{et} : la concentration de l'étalon.

A_{et} : la surface de l'étalon

λ_i : le coefficient de réponse du produit i

λ_{et} : le coefficient de réponse de l'étalon.

Afin de déterminer les coefficients de réponse, un étalonnage a été effectué.

Principe de l'étalonnage :

L'étalonnage est effectué en deux étapes :

- La première étape consiste à injecter chaque produit seul pour connaître son temps de rétention.
- La deuxième étape consiste à préparer divers mélanges de différentes compositions des constituants, de façon à ce que sa composition soit similaire au mélange réactionnel. Ces constituants doivent être bien séparés par la colonne utilisée dans les mêmes conditions que pour l'analyse des produits de la réaction.

En traçant les graphes $A_i/A_{\text{et}} = f(C_i/C_{\text{et}})$ de chaque constituant (Figure II.20), nous pouvons déduire le rapport des coefficients de réponse de chaque produit et réactif et par la suite on peut calculer la concentration C_i par la relation 13.

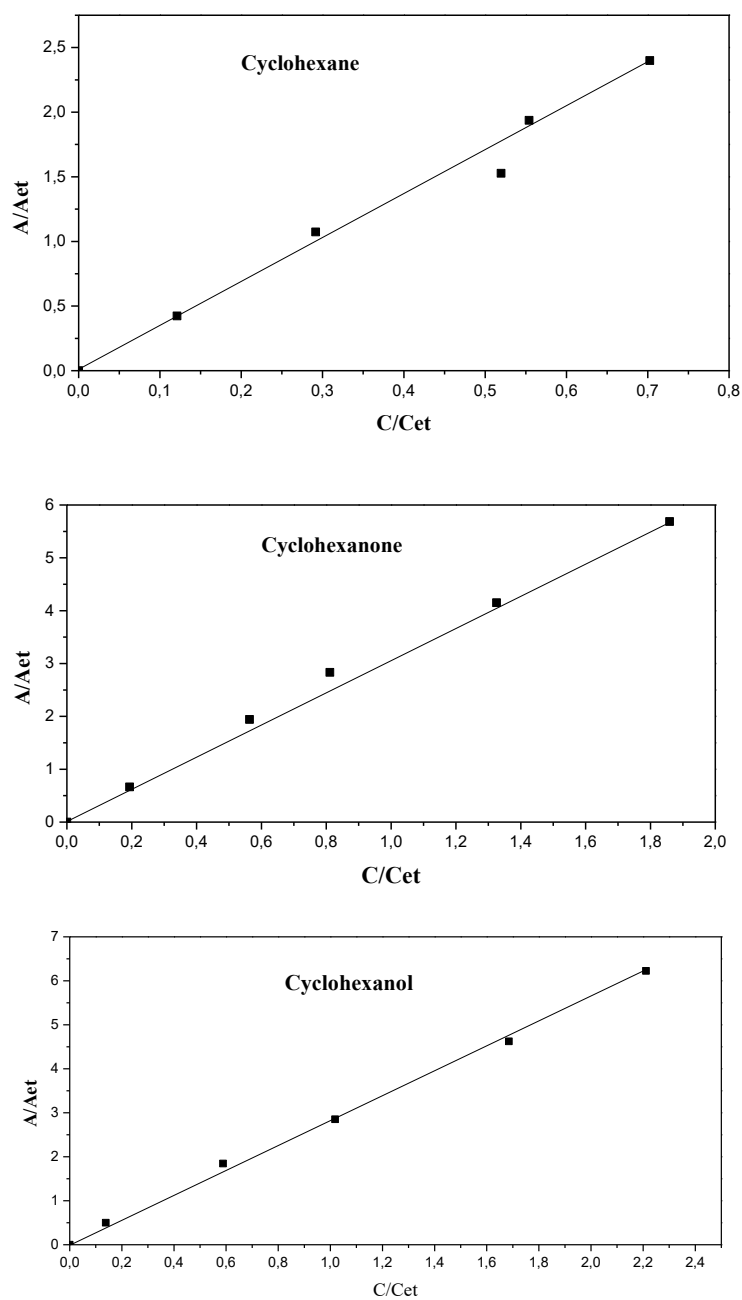


Figure II.20 : Courbes d'étalonnages.

Références bibliographiques :

- [1] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548-552.
- [2] S. Tsubota, M. Haruta, T. Kobayashi, A. Ueda, Y. Nakahara, P.E. V, *In Preparation of Catalysts* (1991) 695-704.
- [3] B. Naik, V. Prasad, N.N. Ghosh, *Powder Technology* 199 (2010) 197-201.
- [4] F. Thibaut-Starzyk, *Les matériaux micro et mésoporeux-Caractérisation*, EDP Sciences (2004).
- [5] S. Schacht, M. Janicke, F. Schüth, *Microporous and Mesoporous Materials* 22 (1998) 485-493.
- [6] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, *Journal of the American chemical Society* 62 (1940) 1723-1732.
- [7] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Applied Chemistry* 57 (1985) 603-619.
- [8] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 309-319.
- [9] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: principles, methodology and applications*, San Diego : Academic press (2013).
- [10] L. Jelinek, E. Kovats, *Langmuir* 10 (1994) 4225-4231.
- [11] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *Journal of the American Chemical Society* 73 (1951) 373-380.
- [12] A. Lecloux, *Catalysis: Science and Technology* 2 (1981) 183-185.

Chapitre III

Caractérisation de manganosilicates

&

de cobalt silicates mésoporeux

I. Introduction :

Les matériaux poreux dopés par le manganèse ou le cobalt ont suscité beaucoup d'intérêt en tant que catalyseurs hétérogènes [1-5]. Plusieurs études ont porté sur l'incorporation du manganèse et cobalt dans la matrice silicatée de type MCM [6-10] et SBA [3, 11-15]. L'incorporation du manganèse et du cobalt dans la silice dépend fortement de la méthode de préparation (post-synthèse ou synthèse directe), du pH du mélange réactionnel et du sel précurseur utilisé.

Les matériaux MnSBA-15 mésoporeux avec différents rapports molaires Si/Mn de 4, 8, 20 et 50 ont été synthétisés, pour la première fois, par Selvaraj et al. [16] en ajustant le pH du gel de synthèse ($1 \leq \text{pH} \leq 2,3$). Les résultats ont montré que la quantité optimale des espèces Mn incorporée est obtenue pour un pH de l'ordre de 2,3. MnSBA-15 s'est révélé plus actif et stable dans la réaction d'époxydation de trans-stilbène (TS) que ZrMnMCM-41 ou MnMCM-41. La conversion de TS observée sur MnSBA-15 ($\text{pH} = 2,3$) est de 98,4% et la sélectivité en oxyde de trans-stilbène est de 99,18%. Kumar et al. [17, 18] ont synthétisé MnSBA-15 par voie hydrothermale en utilisant une technique de pré-hydrolyse du tétraéthyle orthosilicate et d'acétate de manganèse à des pH au-dessus du point isoélectrique de la silice ($\text{pH} 2-3$), les résultats ont montré que la teneur en Mn augmente quand le pH du gel de synthèse augmente. Charan et al. [19] ont incorporé une série des métaux de transition (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn) dans la matrice silicatée SBA-15 par synthèse directe dans les mêmes conditions que celle de la SBA-15 (milieu acide) en utilisant une faible concentration du métal (le rapport métal/silice dans le gel de synthèse est 0,01). Le dopage de la SBA-15 a entraîné une modification de la texture ; en effet des pores plus larges et des murs plus épais ont été obtenus pour la SBA-15 dopée, les pores les plus larges étant obtenus pour MnSBA-15 et CoSBA-15.

Les catalyseurs Mn-SBA-12 et Mn-SBA-16 avec différents rapports molaires Si/Mn ($230 \leq \text{Si/Mn} \leq 780$) ont été préparés par synthèse hydrothermale [20]; la caractérisation de ces matériaux a montré que les espèces de Mn incorporées dans la matrice sont dans un état d'oxydation 3+ tandis que les espèces de Mn extra-réseau sont dans un état d'oxydation 2+. Le matériau Mn-SBA-16 ($\text{Si/Mn} = 736$) est le catalyseur optimal pour la synthèse des amides à partir d'amines primaires en présence de l'air et d'une solution ammoniacale ; il a été trouvé que la faible acidité et Mn à l'état d'oxydation 3+ sont les facteurs clés permettant la synthèse de l'amide avec des rendements élevés.

Des matériaux de type Mn-FDU-5 de structure 3D avec différents rapports Si/Mn ($\text{Si/Mn} = 100, 50, 25$ et 10) ont été synthétisés par Imran et al. [21] dans des conditions acides similaires à Si-FDU-5. Les matériaux Mn-FDU-5 présentent une bonne activité d'époxydation du trans-stilbène

en époxyde de trans-stilbène (60% de conversion ; 64% de sélectivité) en présence du TBHP comme oxydant. Les états d'oxydation de Mn (Mn^{2+} , Mn^{3+}) ainsi que Mn_3O_4 extra-réseau se révèlent être bénéfiques pour catalyser l'époxydation du trans-stilbène.

Zhang et al. [22] ont préparé MnMCM-41 sous des conditions acides avec $[Si]/[H^+]$ dans le domaine de 0,1-0,4. Dans les matériaux non calcinés il est possible de distinguer deux sites de Mn(II) différents, a et b, dont les quantités relatives dépendent du rapport $[Si]/[H^+]$ dans le mélange réactionnel (figure III.1). Mn(II) en coordination octaédrique (site a : schéma III.1.a) prédomine pour les gels avec $[Si]/[H^+] = 0,4$ tandis que pour $[Si]/[H^+] = 0,1$ Mn en coordination tétraédrique déformée prédomine (site b : schéma III.1.b). Pour des rapports $[Si]/[H^+] > 0,1$, l'hydrolyse du TEOS est incomplète et la polymérisation de la silice est lente ce qui favorise la formation du site a, alors que lorsque l'hydrolyse est complète et la polymérisation est rapide, il y'a formation suffisamment des groupes Si-OH favorisant la formation du site b. Lorsque la teneur en eau des produits finis augmente, le site b adopte des caractéristiques très similaires à celles du site a, ce qui suggère que la paroi de la silice n'est pas complètement condensée.

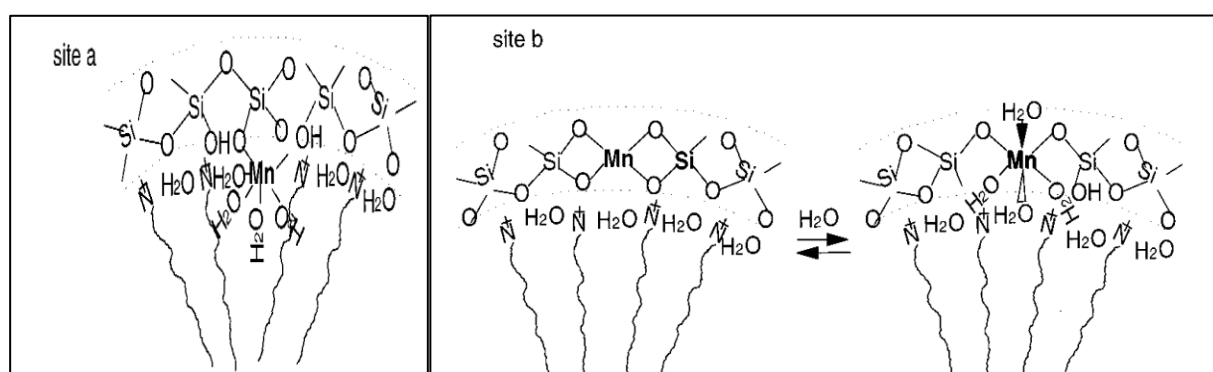


Figure III.1 : schéma représentatif des sites de Mn(II) dans MnMCM-41 [22]

(a): site a ; (b): site b.

Les travaux de Tusar et al. [23] ont montré que dans le matériau MnMCM-41 non calciné, le manganèse coexiste dans l'état d'oxydation Mn^{2+} et Mn^{3+} dont les proportions sont respectivement d'environ 70% et 30%. Après calcination le rapport Mn^{2+}/Mn^{3+} est d'environ 40%/60% ce qui indique qu'il y a une partielle oxydation de Mn^{2+} lors de la calcination. La majorité des cations de manganèse (Mn^{2+} qui est majoritaire) dans le MnMCM-41 non calciné est extra-réseau sous la forme d'espèces de Mn-oxo. Après calcination, les cations Mn^{3+} et Mn^{2+} s'insèrent dans le réseau.

Liang et al. [11] ont préparé les matériaux Mn/Al-SBA-15 par imprégnation en utilisant Al-SBA-15 comme support (Al-SBA-15 a été préparée par synthèse hydrothermale sous des

conditions fortement acides). En raison de sa plus forte acidité de Lewis le catalyseur Mn/Al-SBA-15 a montré une meilleure activité que Mn/Si-SBA-15 dans la réduction catalytique sélective du NO par NH₃.

L'oxydation du benzène par l'ozone a été effectuée sur les matériaux Mn/Al-SBA-16 [24]; il a été montré que les performances de ces catalyseurs dépendent de la nature du sel précurseur du manganèse; les catalyseurs préparés en utilisant le nitrate de manganèse sont plus performants ce qui a été attribué à une plus forte dispersion de Mn et à un degré de réduction plus élevé des oxydes de Mn; les oxydes de Mn hautement dispersés pourraient constituer les principaux sites actifs.

Les matériaux mésoporeux MnMCM-48 préparés via différentes stratégies sont inactifs dans la conversion du méthyl-cyclopentane (MCP) et ceci quelles que soient la teneur en manganèse et la température de réaction. Ces matériaux acquièrent une activité catalytique après addition du tungstène [25]. Il semble que le transfert des électrons entre Mn et W conduisant à un état électroniquement déficient des entités Mn est essentiel pour l'ouverture du cycle du MCP par rupture des liaisons secondaires-secondaires ou secondaires-tertiaires.

Vetrive et al. [26] ont reporté que Mn/MCM-41 est plus actif et sélectif envers le 4-méthylacetophenone que Mn/Al-MCM-41 dans la réaction d'oxydation du p-cumène (p-isopropyltoluène) en présence d'air exempt de CO₂.

Gomez et al. [27] ont développé une nouvelle méthode pour préparer les matériaux Mn/MCM-48 par incorporation des ions permanganate dans la MCM-48 non calcinée via l'échange ionique (figure III.2). Les résultats obtenus ont montré que la structure du matériau hôte MCM-48 est maintenue et les surfaces des matériaux MnMCM-48 sont comprises entre 670 et 930 m²/g. Les résultats de caractérisation indiquent également la présence des espèces de manganèse dans les pores de la MCM-48 ainsi qu'une bonne dispersion des particules de manganèse dans les pores de ce matériau hôte.

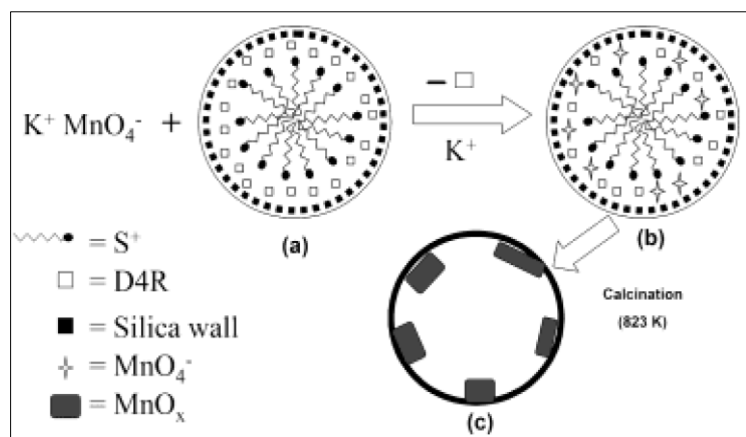


Figure III.2: Représentation schématique du mécanisme proposé pour le processus d'incorporation d'ions permanganate dans la MCM-48 [27]

- (a) : représente la coexistence des espèces dans un pore de la MCM-48 non calcinée.
 (b) : représente un pore après échange ionique entre les ions permanganate et les anions silicates D4R.
 (c) : représente un pore après la calcination.

La même équipe a reporté que le matériau Mn-MCM-48 préparé via la stratégie ci-dessus est actif dans la réaction d'oxydation du styrène (58% de conversion) et des sélectivités de 59% et 31% respectivement en benzaldehyde et en oxyde de styrene sont obtenues ; il est à noter que ce catalyseur est moins performant que V-MCM-48 avec lequel une conversion de 100% et une sélectivité de 88% en benzaldehyde sont atteintes [28].

Anbazhagan et al. [29] ont préparé et testé une série des catalyseurs mésoporeux Mn/KIT-6 (synthèse hydrothermale directe) dans la réaction d'époxydation du styrène en phase liquide en utilisant le TBHP comme oxydant. Mn-KIT-6 s'est avéré hautement stable et actif. Il a été trouvé que la conversion du styrène augmente de 73% à 89% avec l'augmentation de la teneur en manganèse dans le catalyseur. L'ordre d'activité catalytique des catalyseurs Mn-KIT-6 avec différents rapports molaires Si/Mn est $25 > 50 > 100$; les auteurs de cette étude ont attribué l'activité catalytique des matériaux Mn/KIT-6 à la présence des espèces Mn^{3+} hautement actives pour cette réaction.

L'oxydation catalytique du benzène avec l'ozone a été étudiée sur les catalyseurs $MnO_x/SBA-15$ préparés par imprégnation à humidité naissante en utilisant deux précurseurs de manganèse, $Mn(NO_3)_2$ et $Mn(CH_3COO)_2$ [3]. Une conversion plus élevée du benzène et de l'ozone et un rendement plus élevé en CO_x ont été observés pour le catalyseur $MnO_x/SBA-15$ préparé en utilisant l'acétate de manganèse ce qui a été attribué à la forte dispersion des oxydes de manganèse sur le support et à la mobilité accrue de l'oxygène.

Il a été reporté que la variation de la teneur en Mn, la température et le temps de calcination des matériaux Mn/SBA-15 conduisait à des matériaux dont la texture, la nature et la quantité des espèces actives du manganèse sont différentes ce qui conduit à des performances catalytiques différentes dans l'élimination catalytique du butyl parabène [30].

Qin et al. [14] ont reporté que la morphologie des supports SBA-15 influence de façon importante l'activité catalytique des catalyseurs Mn/SBA-15 dans l'oxydation du toluène. Des silices mésoporeuses SBA-15 en forme de tige (R-SBA-15), hexagonales (H-SBA-15) et en forme de fibre (F-SBA-15) ont été synthétisées ; ces matériaux ont été ensuite dopés par le manganèse par dépôt- précipitation. MnO_2 et Mn_2O_3 coexistent dans les trois types d'échantillons de la SBA-15. Le catalyseur Mn/R-SBA-15 présente la meilleure activité catalytique avec une conversion atteignant plus de 90% à 230°C supérieure d'environ 15% et 30% respectivement à celles de Mn/H-SBA-15 et de Mn/F-SBA-15.

Les travaux de Laugel et al. [31] ont montré que l'oxyde de manganèse supporté sur le matériau SBA-15 tend à former de gros agrégats à forte teneur en Mn (30%). Par contre, à faible teneur (7%) une dispersion homogène de nanoparticules d'oxyde de manganèse dans les pores de la SBA-15 est obtenue conduisant ainsi à une activité catalytique améliorée dans l'oxydation totale du méthane.

L'oxydation totale du méthane a également été étudiée par Dardouri et al. [32] sur une série de catalyseurs mésoporeux de structure hexagonale MnLUS (LUS: Laval University silica) préparés via différentes stratégies de synthèse, synthèse hydrothermale directe ($MnLUS_{DHT}$) ; échange ionique ($MnLUS_{TIE}$), imprégnation ($MnLUS_{Imp}$) et échange ionique à l'état solides ($MnLUS_{SSI}$). Les données UV-Vis et RTP ont montré que les matériaux MnLUS sont constitués d'un mélange d'espèces Mn^{3+} , Mn^{4+} et Mn^{2+} . Pour une teneur massique en manganèse de 7%, le catalyseur $MnLUS_{DHT}$ a montré la meilleure activité catalytique en raison de la présence de la paire d'ion Mn^{3+}/Mn^{4+} incorporé à la surface des canaux mésoporeux et à l'intérieur de la charpente. Par contre pour des teneurs plus élevées en manganèse $MnLUS_{SSI}$ est le plus actif.

Les matériaux à base d'oxyde de manganèse supporté sur SBA-15 (Mn-SBA-15) avec des teneurs en Mn dans le domaine de 0,8-23% en poids ont été préparés par le procédé de greffage contrôlé « dépôt de couche atomique (ALD) » (figure III.3) [33]. Les matériaux résultant ont d'une part des surfaces spécifiques plus élevées que celles des matériaux préparés par l'imprégnation conventionnelle et d'autre part sont stables vis-à-vis de la lixiviation de l'oxyde de manganèse lors de l'oxydation sélective de l'alcool benzylique en phase liquide et ceci en raison de la forte interaction entre les groupes hydroxyles de la surface et l'oxyde de manganèse.

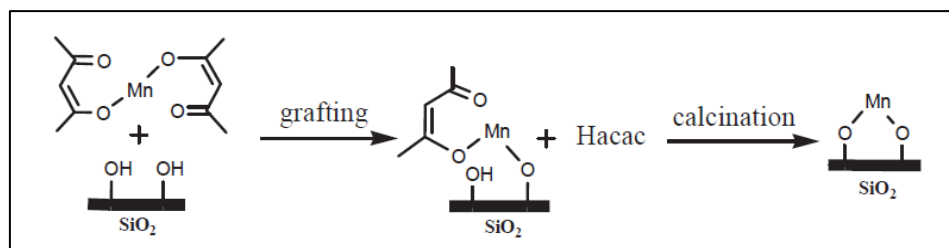


Figure III.3 : Présentation schématique des séquences réactionnelles lorsque l'acétylacétonate de Mn(II) est immobilisé sur la SBA-15 en phase liquide [33].

Han et al. [34] ont reporté pour la première fois la synthèse de nanocristaux de Mn_3O_4 et Mn_2O_3 par thermolyse d'acétylacétonate de Mn(II, III) dans la silice mésoporeuse SBA-15. Mn_3O_4 /SBA-15 et Mn_2O_3 /SBA-15 préparés via cette stratégie sont plus actifs que les catalyseurs MnO_x /SBA-15 synthétisés via la méthode d'imprégnation dans l'oxydation du CO au-dessous de 523 K.

Les silices mésoporeuses de type SBA-15 et KIT-6 peuvent être bonnes matrices hôtes pour la stabilisation des particules d'oxyde de manganèse hautement dispersées par leur emplacement prédominant dans les mésopores. La topologie du support mésoporeux influence principalement la dispersion et la localisation de la phase active. Les nanoparticules de MnO_x dispersées de manière homogène sont formées dans la silice SBA-15 de structure hexagonale 2D tandis que la structure 3D plus ouverte de KIT-6 provoque la formation d'espèces de manganèse plus exposées aux réactifs. En fonction du mécanisme de la réaction, une relation complexe relie l'activité catalytique dans la décomposition du méthanol à l'état d'oxydation, à la dispersion des particules et à leur localisation lesquels sont contrôlés par la texture de la silice utilisée [7].

Dans le but d'améliorer l'efficacité de désulfuration du matériau 50% Mn_xO_y /MCM-48, les paramètres de préparation incluant la méthode de synthèse (imprégnation, précipitation et sol-gel), la nature du précurseur ($Mn(Ac)_2$ et $Mn(NO_3)_2$), la vitesse de calcination ($2^\circ C/min$, $4^\circ C/min$, $6^\circ C/min$, et $8^\circ C/min$) et la température de calcination ($450^\circ C$, $550^\circ C$, $650^\circ C$, et $750^\circ C$) des matériaux ont été investigués [35]. Les meilleures performances sont obtenues pour le matériau préparé par la méthode sol-gel en utilisant $Mn(Ac)_2$ comme précurseur et calciné à $550^\circ C$ avec une vitesse $2^\circ C/min$ et ceci en raison de la meilleure dispersion des particules actives.

L'incorporation du manganèse dans le matériau mésoporeux amorphe TUD-1 a été obtenue par le procédé de synthèse hydrothermale directe en présence de triéthanolamine comme agent chélatant et structurant [36]. $MnTUD-1$ s'est révélé être un catalyseur actif et stable pour l'époxydation du styrène ou du trans-stilbène en phase liquide avec le TBHP comme oxydant. Ils sont plus actifs que les catalyseurs $MnMCM-41$ ou $MnSBA-15$ probablement en raison de leur

système tridimensionnel de mésopores plus facilement accessible. MnTUD-1 présente aussi une bonne activité catalytique dans la réaction d'oxydation du cyclohexane en phase liquide sans solvant en présence du TBHP comme oxydant (13,5% de conversion de cyclohexane et 84,5% de sélectivité en mélange one-ol) [37]. Ces mêmes chercheurs [38] ont trouvé que MnTUD-1 présente une bonne activité catalytique dans la réaction d'oxydation d'éthylbenzène en phase liquide en présence du TBHP comme agent oxydant. Les principaux produits observés lors de l'oxydation de l'éthylbenzène sont l'acétophénone (AP), le 1-phényléthanol (1-PE) et le benzaldéhyde (PhCHO).

Le dopage des zéolites par le manganèse est largement étudié en raison de leurs applications catalytiques dans des réactions d'oxydation telles que l'oxydation de l'alcool benzylique en phase gazeuse et l'oxydation du toluène sur les catalyseurs Mn-ZSM-5 [39]. Les catalyseurs Mn/MFI ont été utilisés comme catalyseurs pour la réduction catalytique des NO_x par le méthane ou l'isobutane comme réducteurs dans un flux de gaz contenant un excès d'O₂ [40] ; le catalyseur obtenu par échange de Na/MFI avec une solution aqueuse d'acétate de manganèse est le plus actif pour la réduction des NO_x par le méthane. Les zéolites Mn-LTL ont été trouvées actives dans la réaction d'oxydation du cyclohexane avec le TBHP, le catalyseur Mn-LTL a donné un rendement de 40% et 48% respectivement en cyclohexanone et cyclohexanol sous des conditions de réaction douces [41].

Wang et al. [42] ont synthétisé les matériaux Co/SBA-15 par voie post-synthétique en utilisant Co(NO₃)₂, Co(CH₃COO)₂ et (CH₃COCHCOCH₃)₂Co comme sel précurseurs et comme solvant l'acétone, l'éthanol et l'eau. En utilisant le Co(NO₃)₂, ils ont montré qu'une part des Co₃O₄ est localisée à la surface externe de la SBA-15. En utilisant les deux autres précurseurs, les auteurs ont montré qu'en présence d'éthanol ou d'acétone comme solvant, les espèces de cobalt se trouvent sous forme de clusters à l'intérieur des mésopores.

Le choix du précurseur de cobalt semble être de première importance. Martinez et al. [43], en utilisant trois sources de cobalt, le nitrate de cobalt, l'acétate de cobalt et l'acétylacétonate de cobalt, ont préparé par voie post-synthétique les matériaux Co/SBA-15. Ces auteurs ont montré que pour une même teneur en cobalt (20% en masse), une meilleure dispersion des espèces de cobalt et une plus forte interaction cobalt-support conduisant à une faible réductibilité des espèces oxyde de cobalt sont obtenues pour les matériaux synthétisés à partir des précurseurs organiques l'acétate et l'acétylacétonate de cobalt. Notons que les catalyseurs synthétisés à partir des précurseurs organiques sont moins actifs dans la réaction de Fisher-Tropsch.

Rodriguez-Gomez et al. [44] ont préparé des catalyseurs Co/SBA-15 et Co/SiO₂, par dépôt-précipitation (DP) d'un précurseur de cobalt sur les deux supports. Ces deux catalyseurs ont été

testés dans le vaporeformage de l'éthanol à 500°C en utilisant un rapport H₂O/EtOH = 3,7. Après plus de 12 heures de réaction, les catalyseurs Co/SBA-15 et Co/SiO₂ présentent une conversion de l'éthanol respectivement de 88,6% et 57,6%.

Co/MCM-41 préparé par voie hydrothermale a été évalué dans la réaction de dégradation du benzène en milieu aqueux en présence du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) [9]. Il a été trouvé que les performances catalytiques de catalyseur Co/MCM-41 dépendent du pH du milieu réactionnel; 82,1% de benzène ont été éliminés après 5 h à pH=12.

Les catalyseurs Co/MCM-41 (teneur massique en cobalt 0,5 ; 1,5 et 3,0%) préparés via la procédure directe par synthèse hydrothermale, se sont révélés être des catalyseurs plus prometteurs pour les réactions d'hydrolyse du borohydrure de sodium (NaBH₄) [45]. le catalyseur Co/MCM-41(0,5%) présente l'activité catalytique la plus élevée (21,4 ml de H₂ ont été obtenus en 15 min). La diminution de l'activité catalytique avec l'augmentation de la teneur en cobalt a été attribuée à l'augmentation de la taille des nanoparticules de cobalt.

Li et al. [46] ont préparé des matériaux composites micro-mésoporeux, M₁-MFI/M₂-MCM-41 (M₁, M₂ = Ni ou Co) par assemblages de nanoparticules de la zéolithe MFI-M₁ autour de [C₁₆H₃₃(CH₃)₃N]²⁺[M₂(EDTA)]²⁻ comme agent structurant (figure III.4). Le matériau Co-MFI/Co-MCM-41 a été testé dans l'hydrocraquage du résidu pétrolier, ce catalyseur a présenté d'excellentes performances catalytiques, en effet 87,9% de conversion et 82,8% de sélectivité en essence sont obtenues.

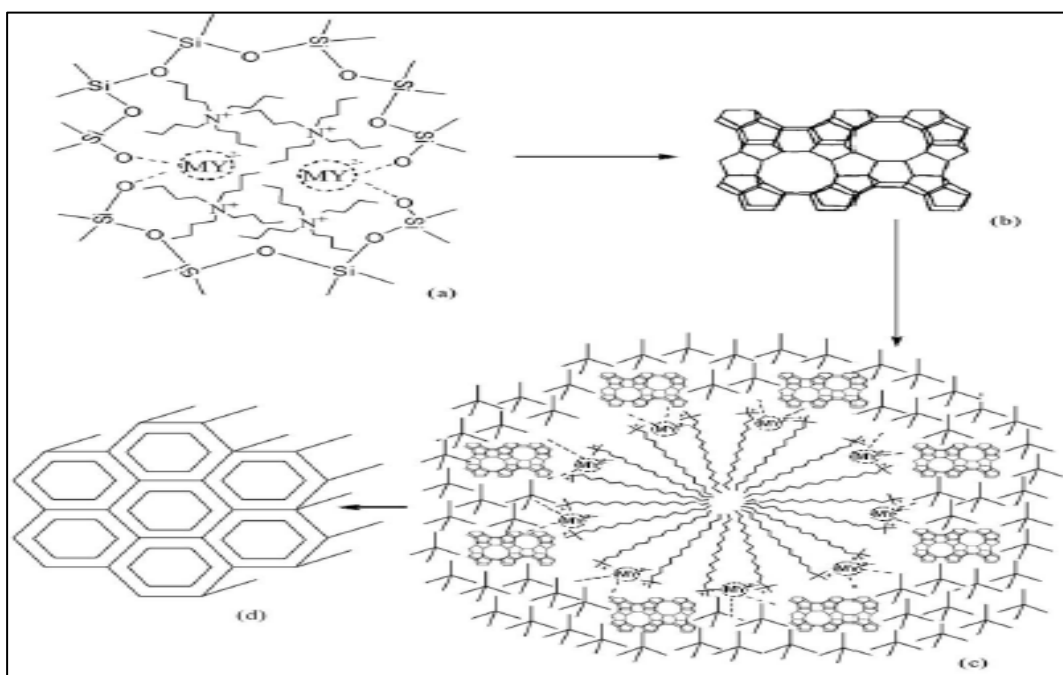


Figure III.4: le procédé de formation de M₁-MFI/M₂-MCM-41 [46].

A la lecture de ce qui précède, il nous a paru intéressant de préparer des matériaux de type MnSBA-15 via différentes stratégies de synthèse et de suivre à l'aide des techniques de diffraction de rayons X, adsorption d'azote, spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier, UV-Visible leur évolution structurale et texturale selon différents modes de préparation :

- Introduction du manganèse par voie post-synthétique : Mn/SBA-15
- Introduction du manganèse par synthèse directe.

Il est difficile d'incorporer des hétéro-éléments dans la matrice SBA-15 par synthèse hydrothermale directe car la synthèse se fait en milieu fortement acide ($\text{pH} < 2$) et sous ces conditions les espèces métalliques sont plutôt sous forme cationique que sous forme oxo car les liaisons Mn-O-Si se dissocient facilement à cause de l'augmentation de la vitesse d'hydrolyse des précurseurs de manganèse; la synthèse en milieu moins acide peut diminuer le taux d'hydrolyse des précurseurs de manganèse pour correspondre à celui des précurseurs de silicium ce qui va renforcer l'interaction entre les espèces Mn-OH et Si-OH dans le gel de synthèse, résultant en une plus grande quantité d'ions Mn incorporés dans la SBA-15 en milieu plus faiblement acide [16]. Pour cette raison nous avons choisi d'introduire le manganèse dans le matériau SBA-15 par ajustement de pH à 3 ou 6.

- Le matériau SBA-15 étant moins stable qu'une zéolithe, il nous a paru intéressant de préparer les matériaux mésoporeux par assemblage de nanoparticules de MeMFI (Me : Mn, Co) autour du copolymère tribloc $((\text{OE})_{20}(\text{OP})_7(\text{OE})_{20})$ OE: oxyde d'éthylène, OP: oxyde de propylène) surfactant utilisé pour la synthèse du matériau SBA-15.

II. Caractérisation des matériaux à base de Manganèse :

II.1. Matériaux mésoporeux Mn/SBA-15 préparés par voie post-synthétique :

II.1.1. Etude par diffraction des rayons X :

Les diffractogrammes des matériaux SBA-15, Mn/SBA-15(20) et Mn/SBA-15(60) ($\text{Si/Mn}=20$ et 60) sont reportés sur la figure III.5. Les diffractogrammes aux petits angles (**figure III.5. (A)**) montrent que la structure du matériau SBA-15 est préservée après incorporation du manganèse et ceci quel que soit le rapport Si/Mn utilisé; en effet, les trois pics de diffraction observés pour le matériau SBA-15 et indexés avec les indices de Miller (100), (110) et (200) sur la base d'une maille hexagonale sont également présents dans les matériaux Mn/SBA-15(n). La diffraction des rayons X pour les valeurs 2θ comprises entre 10 et 60° (**figure III.5. (B)**) montre des raies à $2\theta = 32,5^\circ ; 37,2^\circ ; 45,3^\circ ; 51,5^\circ$ et $53,5^\circ$ attribuées à Mn_2O_3 (bixbyite) [33] .

Les raies caractéristiques de Mn_2O_3 sont plus intenses pour Mn/SBA-15(20) en raison de la forte teneur en manganèse.

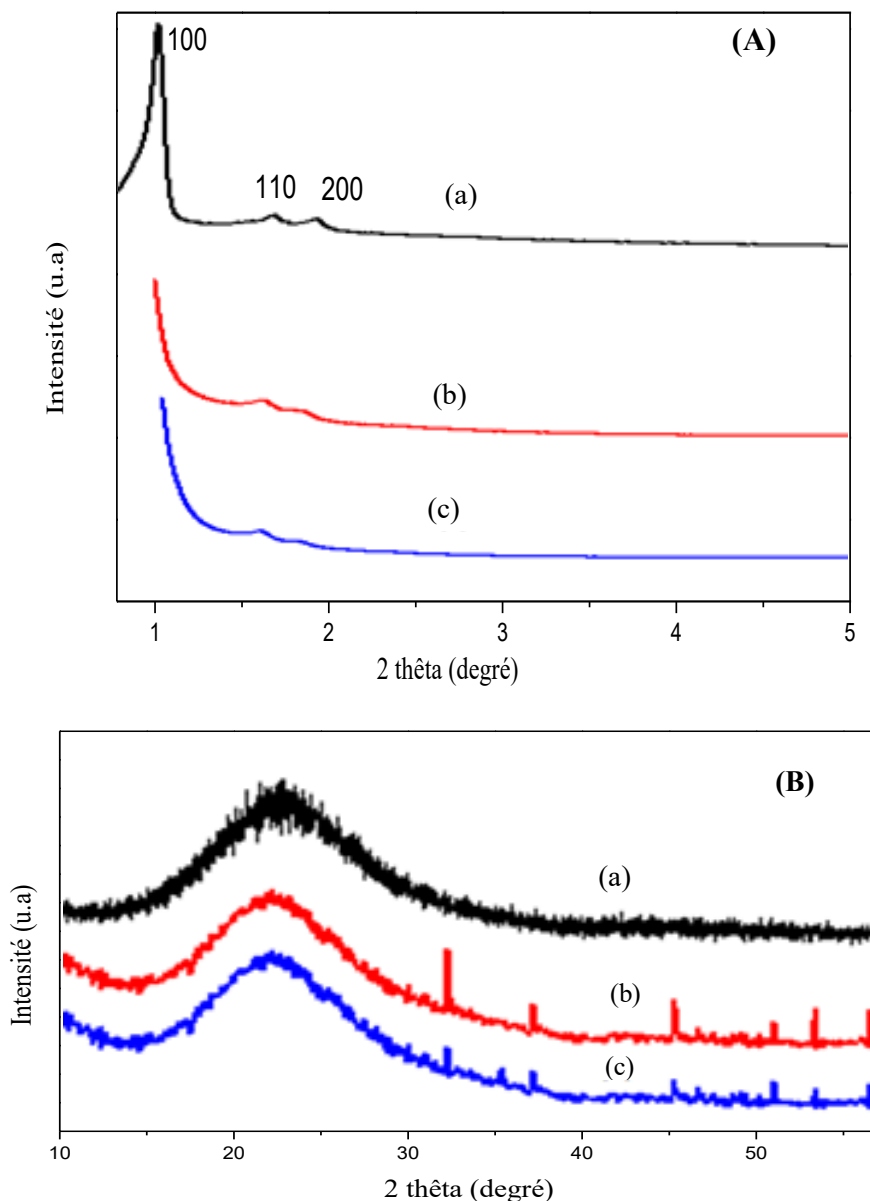


Figure III.5 : Caractérisation par diffraction des rayons X
(A): aux petits angles; **(B):** aux grands angles
(a): SBA-15 ; **(b):** Mn/SBA-15(20) ; **(c):** Mn/SBA-15(60).

II.1.2. Etude par adsorption-désorption d'azote :

Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote du matériau SBA-15 et Mn/SBA-15(n) de différents rapports Si/Mn (20, 60) sont représentées sur la figure III.6. Les caractéristiques texturales de ces matériaux sont rassemblées dans le Tableau III.1.

Les matériaux SBA-15 et Mn/SBA-15(n) présentent des isothermes de type IV en accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)

caractéristique des matériaux mésoporeux [47]. Ces isothermes montrent une courbe d'hystérésis de type H1 qui s'étend sur une plage de P/P_0 comprise entre 0,6 et 0,8 et qui est souvent obtenue avec des empilements rigides de particules sphériques de taille uniforme qui est clairement montrée par la distribution étroite de la taille des pores qui est centrée à 7 nm pour le matériau SBA-15, et à 3.8 nm et 4 nm respectivement pour les matériaux Mn/SBA-15(20) et Mn/SBA-15(60) (figure III.7). La conservation de l'allure de l'isotherme après imprégnation de la SBA-15 par le manganèse montre que la mésostructure du support est préservée.

Notons que le saut de condensation capillaire se déplace vers une pression relative plus basse quand on passe du matériau SBA-15 au matériau Mn/SBA-15(n), indiquant que le diamètre poreux diminue suite au dépôt des nanoparticules de manganèse dans les pores [7].

Le Tableau III.1 montre que la surface spécifique, le volume poreux et le diamètre des pores ont diminué après imprégnation du matériau mésoporeux SBA-15 par le nitrate de manganèse, ce qui confirme l'incorporation du manganèse; en effet cette diminution de la surface spécifique et du volume poreux peut être attribuée à l'obstruction partielle des pores par les espèces de manganèse les rendant partiellement inaccessibles à l'adsorption d'azote.

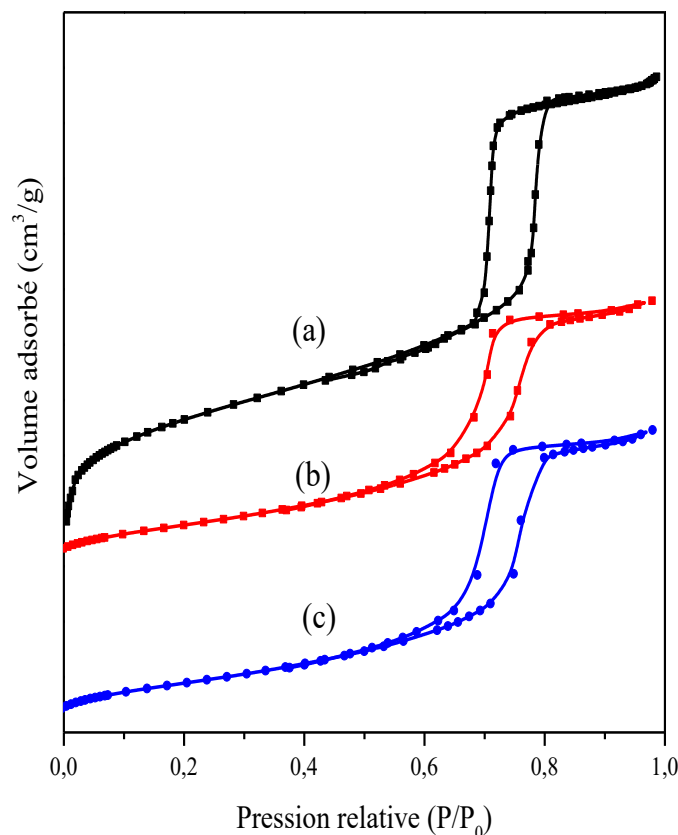


Figure III.6 : Isothermes d'adsorption-désorption des matériaux
(a): SBA-15 , (b): Mn/SBA-15(20), (c): Mn/SBA-15(60).

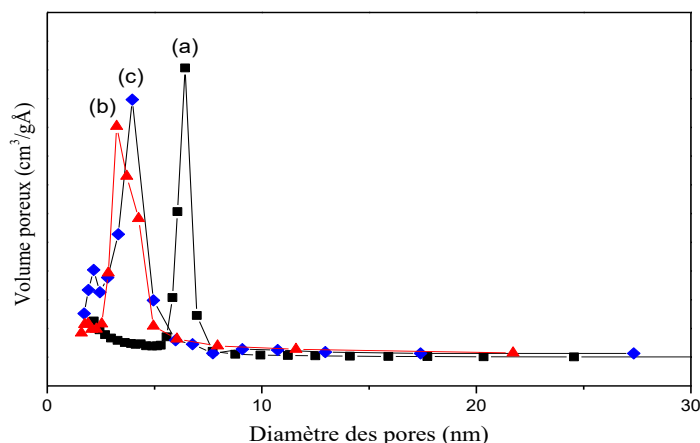


Figure III.7: Courbes de distribution poreuse (méthode BJH) des matériaux
(a): SBA-15 , (b): Mn/SBA-15(20), (c): Mn/SBA-15(60).

Tableau III.1 : Caractéristiques texturales des matériaux mésoporeux
SBA-15, Mn/SBA-15(20), Mn/SBA-15(60).

Matériaux	Si/Mn du gel	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Diamètre des pores (nm)
SBA-15	-	841	1,13	5,8
Mn/SBA-15(20)	20	673	0,89	3,3
Mn/SBA-15(60)	60	659	0,95	3,9

II.1.3. Etude par UV-Visible en réflexion diffuse:

L'absorption d'énergie dans les régions visible et ultraviolette est souvent utilisée afin d'obtenir des informations sur l'état de valence mais également sur l'état de coordination d'ions de métaux de transition entrant dans la composition des catalyseurs.

Les spectres UV-Visible en réflexion diffuse des échantillons calcinés (figure III.8) montrent deux bandes d'absorption dans les régions 350-420 nm et 450-550 nm. La première bande est attribuée aux ions Mn⁴⁺ en coordination octaédrique [7]. La deuxième bande est assignée au transfert de charge O²⁻→Mn³⁺ [7, 33, 48] et cette attribution est en accord avec les résultats de diffraction des rayons X. La présence simultanée de MnO₂ et de Mn₂O₃ après décomposition du précurseur sous air à 500°C a également été rapportée par Milella et al. [49].

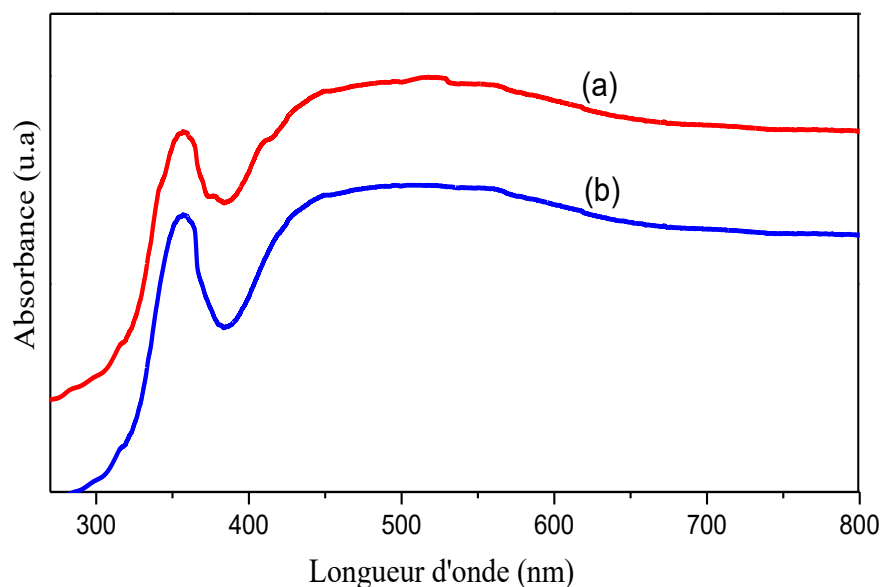


Figure III.8 : Caractérisation par UV-visible en réflexion diffuse
(a): Mn/SBA-15(20), (b): Mn/SBA-15(60).

II.1.4. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

Les spectres IRTF du matériau SBA-15 calciné et ceux des matériaux Mn/SBA-15(n) de rapports Si/Mn=20 et 60 sont représentés sur la figure III.9. Les nombres d'ondes des différentes bandes d'absorption sont reportés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : bandes d'absorption des matériaux SBA-15 et Mn/SBA-15(n).

Echantillon	ν (cm ⁻¹)		
	SBA-15	Mn/SBA-15(n)	
Si/Mn	-	20	60
Bande d'élongation asymétrique Si-O-Si	1084	1082	1081
Bande de vibration Si-OH ou Si-O-Mn	962	959	960
Bande d'élongation symétrique Si-O-Si	802	799	800
Bande de déformation Si-O-Si	467	465	466

Les spectres de matériaux Mn/SBA-15(20), Mn/SBA-15(60) sont similaires à celui de la silice mésoporeuse amorphe (SBA-15). Le tableau III.2 montre la présence des mêmes bandes de

vibration dans le matériau SBA-15 et les matériaux Mn/SBA-15(n). Selon la littérature [50], les bandes d'élongation symétrique et asymétrique ne sont généralement pas sensibles à la structure mais dépendent plutôt de la composition ce qui signifie que les deux types d'élongation peuvent se déplacer vers des nombres d'onde plus élevés ou plus faibles en fonction de la composition de la charpente. La bande autour de 960 cm^{-1} a été attribuée à la vibration Si-OH dans le matériau SBA-15 purement silicaté et elle est souvent attribuée à un défaut de structure et est attribuée à l'insertion d'ions métalliques tels que Ti [51], Fe [52], V [53], Al [54, 55] et Mn [56, 57]. Il est à noter que cette bande ne peut être attribuée exclusivement à l'incorporation de Mn dans la SBA-15 étant donné qu'elle est également présente dans la SBA-15. Le tableau III.2 montre qu'après imprégnation, les nombres d'onde des bandes de vibration sont déplacés vers des nombres d'ondes légèrement plus faibles ce qui pourrait signifier que l'ion manganèse n'est pas inséré comme hétéroatome dans la charpente de la SBA-15 et que l'oxyde de manganèse est déposé à la surface du support [33].

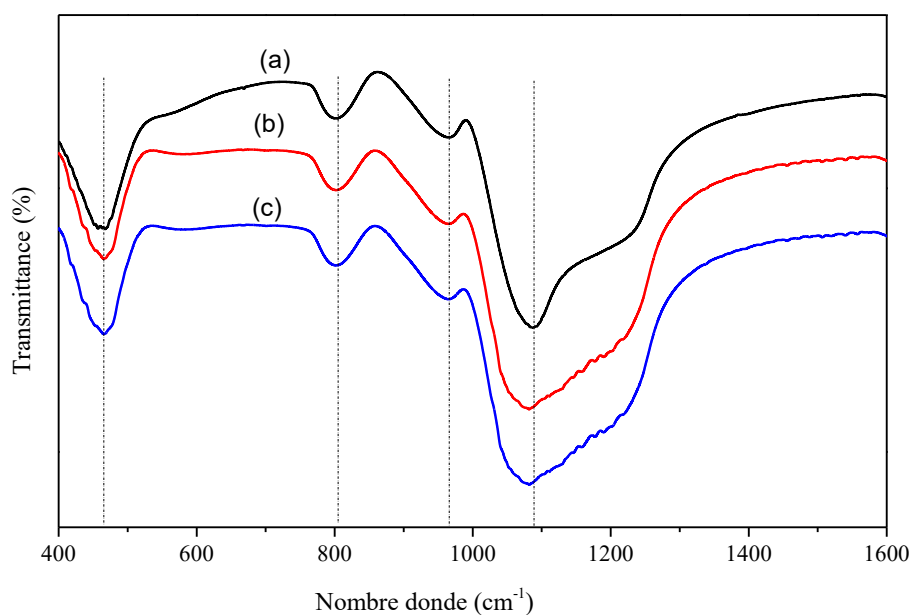


Figure III.9 : Caractérisation par spectroscopie IRTF des matériaux :
(a): SBA-15 , (b): Mn/SBA-15(20), (c): Mn/SBA-15(60).

II.2. Matériaux mésoporeux Mn-SBA-15 synthétisés par voie hydrothermale en milieu faiblement acide à pH= 6:

II.2.1. Etude par diffraction des rayons X :

Les diffractogrammes des matériaux SBA-15, Mn-SBA-15(20) et Mn-SBA-15(60) sont reportés sur la figure III.10.

La comparaison des diffractogrammes aux petits angles (figure III.10.(A)) montre que les réflexions de Bragg (d_{100} , d_{110} , d_{200}) sont toujours présentes après insertion du manganèse dans le matériau mésoporeux SBA-15 ce qui montre que la modification de la SBA-15 par le manganèse par voie directe en milieu faiblement acide n'entraîne pas de modification structurale de ce matériau. Il faut cependant noter que les raies 110 et 200 sont moins bien résolues ce qui montre que la structure des matériaux Mn-SBA-15 est moins bien ordonnée que celle du matériau purement silicaté SBA-15 ce qui peut s'expliquer par la substitution de Si^{4+} par Mn^{3+} dont les rayons ioniques sont différents ($r\text{Si}^{4+} = 0,40 \text{ \AA}$, $r\text{Mn}^{3+} = 0,58 \text{ \AA}$ [58]).

L'incorporation d'hétéroéléments au sein de la charpente silicatée entraîne en général des distorsions au sein des parois ce qui conduit à des matériaux moins bien ordonnés [19]. De plus les ions nitrates supplémentaires dans le mélange de synthèse peuvent affecter le comportement du surfactant ainsi qu'intervenir dans la cinétique de formation des réseaux inorganiques [59]. Notons également la présence supplémentaire de NH_4^+ (NH_4OH a été ajouté pour ajuster le pH à 6) qui peut perturber le mécanisme de formation de la structure mésoporeuse.

D'après Zhao et al. [60], l'absence d'une interaction électrostatique ou d'une interaction par liaison hydrogène suffisamment forte à $\text{pH} = 2-7$ conduit à la formation d'une silice poreuse complètement désordonnée; rappelons que dans cette étude la SBA-15 a été synthétisée à $\text{pH} < 2$. Il faut noter que dans cette même étude, nous avons réussi à synthétiser les matériaux Mn-SBA-15 ordonnés par voie hydrothermale en ajustant le pH à 6. Ce résultat est en accord avec celui de Lou et al. [61] qui ont réussi à synthétiser Co-SBA-15 en ajustant le pH de synthèse jusqu'à 7 par ajout de NaOH; le sel NaCl résultant aide à améliorer l'ordre de la mésostructure. Dans notre étude, nous avons utilisé NH_4OH pour ajuster le pH à 6; NH_4Cl résultant a aidé à l'obtention d'une mésostructure ordonnée. La présence du sel dans le gel de synthèse entraîne la diminution de la concentration micellaire critique facilitant ainsi l'arrangement de la mésostructure [62].

Aux grands angles (figure III.10.(B)) les diffractogrammes ne montrent pas les raies correspondantes aux oxydes de manganèse cristallins ce qui indique que de telles espèces, si elles sont présentes, sont de petites tailles ou sous forme d'une phase amorphe (ou sont en quantité trop faible pour être observées) [20, 33, 48].

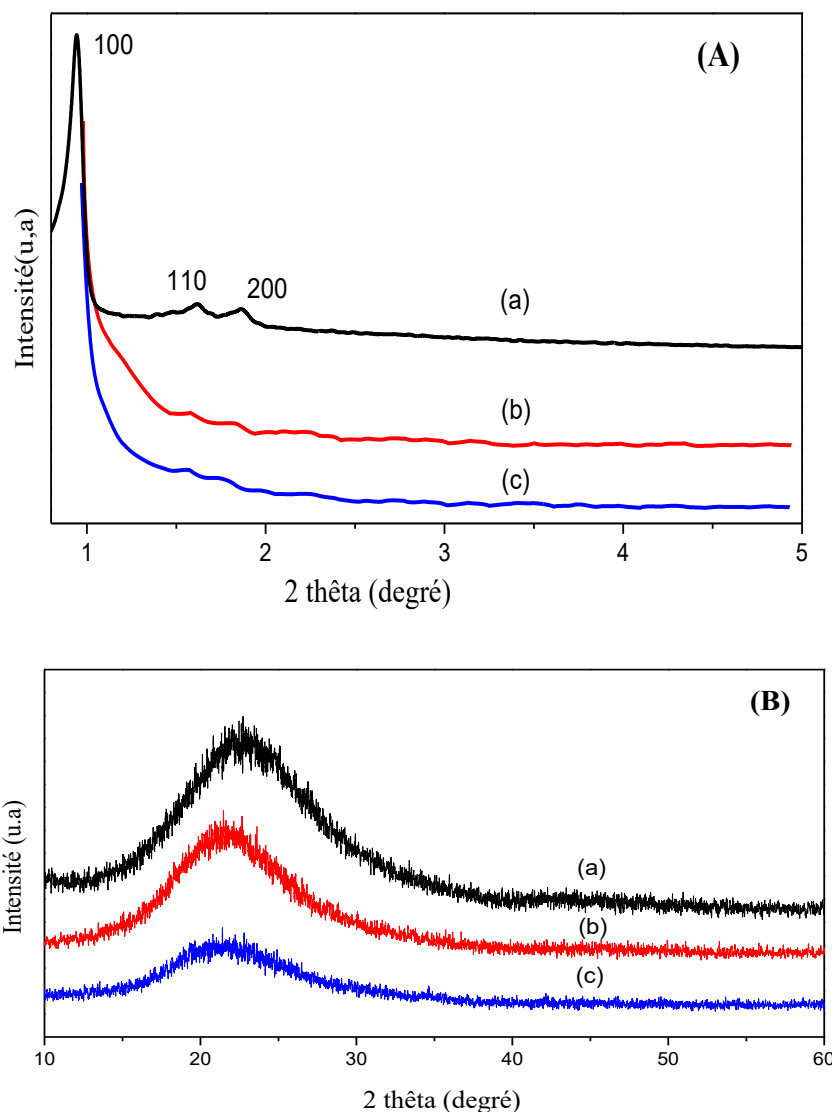


Figure III.10: Caractérisation par diffraction des rayons X

(A): aux petits angles; (B): aux grands angles

(a): SBA-15 ; (b): Mn-SBA-15(20) ; (c): Mn-SBA-15(60).

II.2.2. Etude par adsorption-désorption d'azote :

Les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 des matériaux SBA-15, Mn-SBA-15(20) et Mn-SBA-15(60) sont représentées dans la figure III.11. Ces isothermes sont caractéristiques des solides mésoporeux [63]. Notons que les sauts de condensation capillaire pour les matériaux Mn-SBA-15(20) et Mn-SBA-15(60) ne sont pas aussi prononcés que pour la SBA-15 indiquant des tailles de pores moins homogènes [64, 65]; les distributions poreuses (Figure III.12) le confirment, elles sont plus larges que celle de la SBA-15. D'autre part, le saut de condensation capillaire se déplace vers une pression relative plus basse quand on passe du matériau SBA-15 aux matériaux Mn-SBA-15 indiquant que le diamètre poreux diminue (tableau III.3).

Tableau III.3 : Caractéristiques texturales des matériaux mésoporeux SBA-15, Mn-SBA-15(20), Mn-SBA-15(60).

Matériaux	Si/Mn du gel	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Diamètre des pores (nm)
SBA-15	/	841	1,13	5,80
Mn-SBA-15 (20)	20	542	0,75	5,61
Mn-SBA-15 (60)	60	545	0,81	5,42

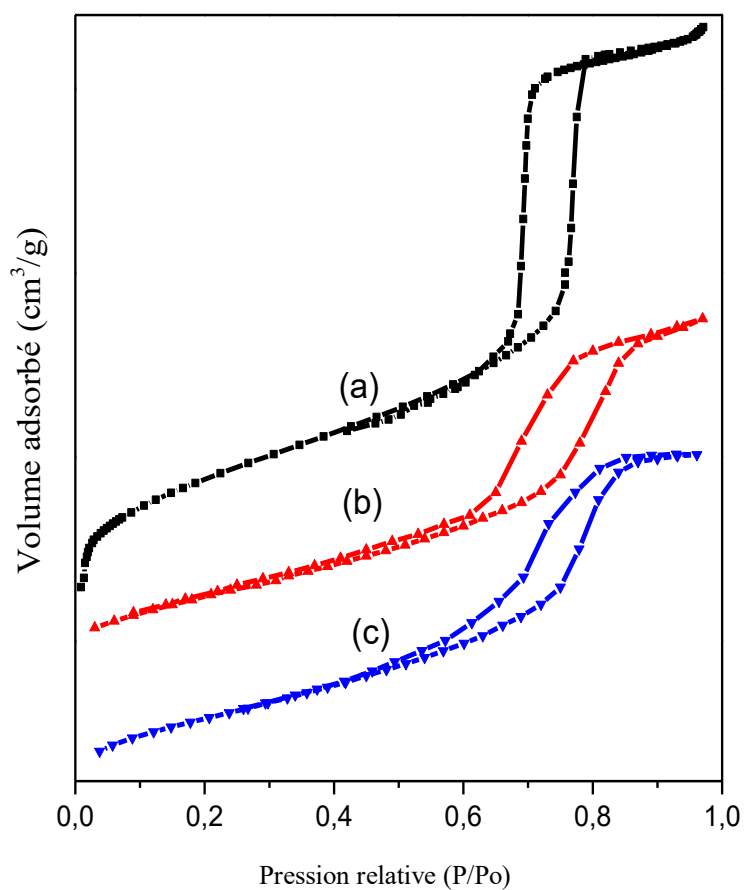


Figure III.11: Isothermes d'adsorption-désorption des matériaux (a): SBA-15 , (b): Mn-SBA-15(20), (c): Mn-SBA-15(60).

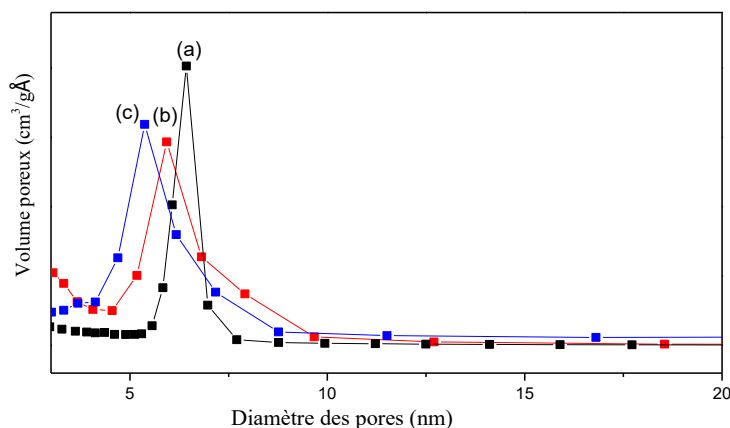


Figure III.12 : Courbes de distribution poreuse (méthode BJH) des matériaux (a): SBA-15 , (b): Mn-SBA-15(20), (c): Mn-SBA-15(60).

II.2.3. Etude par UV-Visible en réflexion diffuse:

Les spectres UV-Visible en réflexion diffuse des échantillons Mn-SBA-15(20) et Mn-SBA-15(60) calcinés (figure III.13) montrent deux bandes d'absorption, la première bande est centrée à 270 nm tandis que la seconde bande est plus large et s'étend de 450 à 550 nm. Ces bandes ont également été observées pour les matériaux mésoporeux échangés au manganèse [1, 18, 66]. La bande à 270 nm est assignée au transfert de charge $O^{2-} \rightarrow Mn^{3+}$ pour les atomes de manganèse en coordination tétraédrique. La deuxième bande est attribuée aux transitions du champ cristallin ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ de Mn^{2+} comme observé pour Mn_3O_4 ou MnO [37]. Cette deuxième bande est également assignée au transfert de charge $O^{2-} \rightarrow Mn^{3+}$ [7, 33, 48]. La coexistence de Mn^{3+} et Mn^{2+} est évidente à partir de ces résultats. Cependant, les spectres UV-Visible ne permettent pas une analyse quantitative des espèces Mn^{2+} et Mn^{3+} .

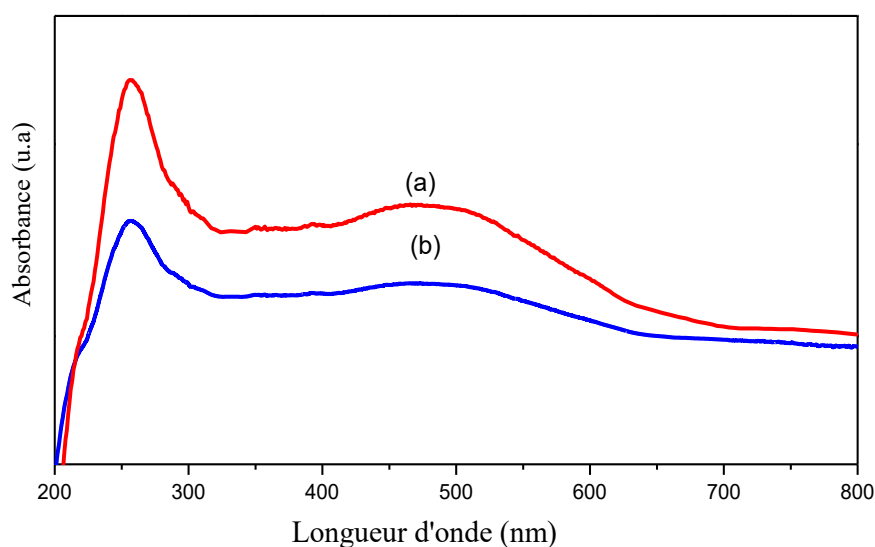


Figure III.13 : Caractérisation par UV-visible en réflexion diffuse de (a): Mn-SBA-15(20), (b): Mn-SBA-15(60).

III.2.4. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF):

Les spectres IRTF des matériaux SBA-15 calcinés Mn-SBA-15(20) et Mn-SBA-15(60) sont représentés dans la Figure III.14. Les nombres d'onde des différentes bandes d'absorption sont reportés dans le Tableau III.4.

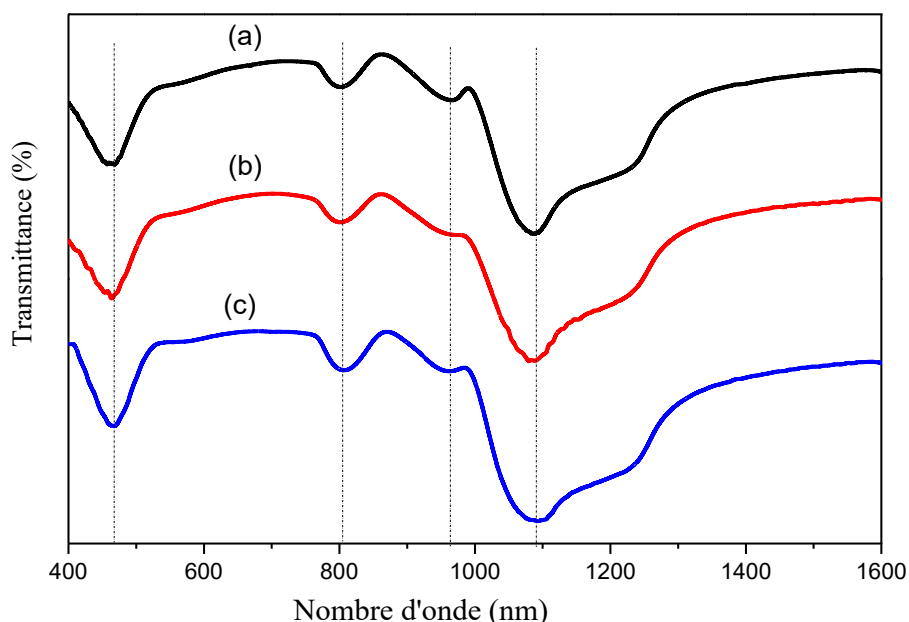


Figure III.14 : Caractérisation par spectroscopie IRTF des matériaux :
(a): SBA-15 , **(b):** Mn-SBA-15(20), **(c):** Mn-SBA-15(60).

Tableau III.4 : Bandes d'absorption des matériaux SBA-15 et Mn-SBA-15(n).

Echantillon	ν (cm ⁻¹)		
	SBA-15	Mn-SBA-15(n)	
Si/Mn	-	20	60
Bande d'élongation asymétrique Si-O-Si	1084	1080	1078
Bande de vibration Si-OH ou Si-O-Mn	962	955	956
Bande d'élongation symétrique Si-O-Si	802	798	803
Bande de déformation Si-O-Si	467	466	459

Le tableau III.4 montre que les nombres d'onde des bandes de vibration sont déplacés vers des nombres d'ondes plus faibles pour les matériaux Mn-SBA-15(n). Ce déplacement est plus marqué pour la bande d'élongation asymétrique Si-O-Si et pour la bande de vibration Si-OH.

Notons que ces déplacements sont plus marqués que pour les matériaux Mn/SBA-15 préparés par imprégnation.

Pour tous les matériaux siliceux mésoporeux, l'insertion d'un hétéroatome dans leur réseau siliceux provoque une perturbation dans le Si-OH adjacent, ce qui produirait un déplacement des bandes de vibration [55, 67, 68]. Le déplacement de la bande d'élongation asymétrique Si-O-Si pour les catalyseurs Mn-SBA-15 pourrait être attribué à l'incorporation des atomes de manganèse dans la structure [69, 70] par substitution de la liaison Si-O par la liaison Mn-O plus longue (rayon $\text{Si}^{4+} = 40 \text{ pm}$, rayon $\text{Mn}^{4+} = 53 \text{ pm}$).

II.3. Matériaux Mn-SBA-15 synthétisés par voie hydrothermale en milieu acide à pH=3 :

II.3.1. Etude par diffraction des rayons X :

Les diffractogrammes des matériaux mésoporeux SBA-15 et Mn-SBA-15(n) (n=20; 60) aux petits et aux grands angles sont reportés sur les figures III.15.

La comparaison des diffractogrammes aux petits angles montre que la structure du matériau SBA-15 est préservée après incorporation du manganèse; en effet, les trois pics de diffraction observés pour le matériau SBA-15 et indexés avec les indices de Miller (100), (110) et (200) sur la base d'une maille hexagonale sont également présents dans les Mn-SBA-15. Il est à noter que les raies (110) et (200) sont mieux résolues que celles des matériaux préparés en milieu faiblement acide; les réflexions secondaires 110 et 200 indiquant un agencement régulier des canaux dans l'espace, ceci montre que la structure des matériaux Mn-SBA-15 synthétisés à pH=3 est plus ordonnée que celle des matériaux synthétisés à pH=6.

Aux grands angles (figure III.15(B)) les diffractogrammes ne montrent pas les raies correspondantes aux oxydes de manganèse cristallins ce qui indique que de telles espèces, si elles sont présentes, sont de petites tailles ou sous forme d'une phase amorphe (ou sont en quantité trop faible pour être observées) [20, 33, 48].

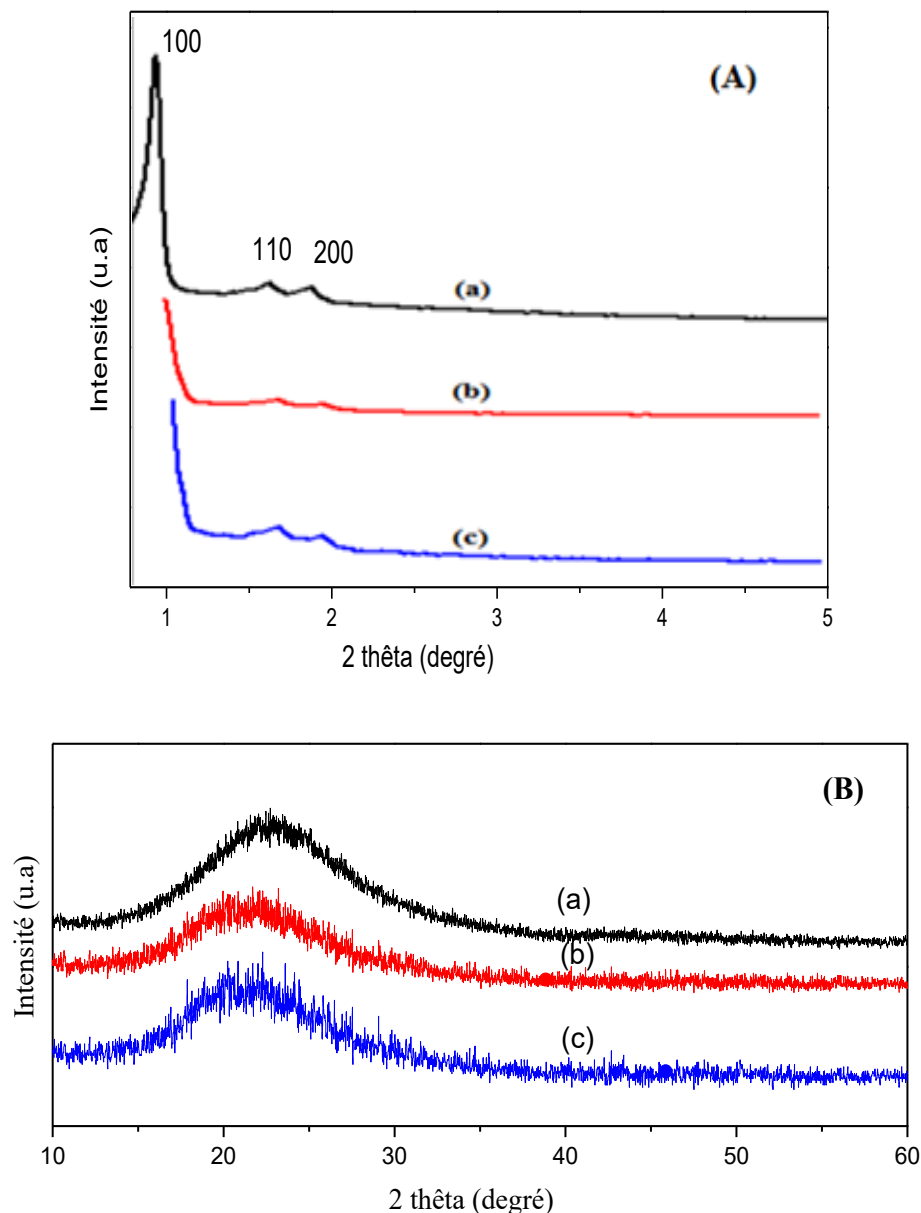


Figure III.15 : Caractérisation par diffraction des rayons X

(A): aux petits angles; (B): aux grands angles

(a): SBA-15 ; (b): Mn-SBA-15(20) ; (c): Mn-SBA-15(60).

II.3.2. Etude par adsorption-désorption d'azote :

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote ainsi que les distributions des pores des matériaux SBA-15, Mn-SBA-15(20) et Mn-SBA-15(60) sont présentées respectivement sur les figure III.16 et III.17. Les caractéristiques texturales des matériaux sont rassemblées dans le tableau III.5.

En accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC [63], ces isothermes sont de type IV caractéristiques des matériaux mésoporeux. Ces isothermes montrent une boucle d'hystérésis du

type H₁ caractéristique des empilements rigides de particules sphériques de taille uniforme ce qui est clairement montrée par les distributions étroites de la taille des pores (Figure III.17), il faut cependant noter que la distribution poreuse de Mn-SBA-15(60) est plus large que celles de la SBA-15 et Mn-SBA-15(20).

En accord avec les résultats de DRX, le tableau III.5 montre clairement que l'incorporation du manganèse maintient la structure mésoscopique du matériau SBA-15. Il faut cependant noter que la surface spécifique et le volume poreux diminuent après l'incorporation du manganèse ; cette diminution est d'autant plus importante que la teneur en manganèse est plus importante (Si/Mn= 20). La diminution de la surface spécifique et du volume poreux peut être expliquée par l'obstruction partielle des pores par les espèces de manganèse les rendant partiellement inaccessibles à l'adsorption de l'azote. Notons que les surfaces spécifiques des matériaux synthétisés à pH=3 sont plus élevées que celles des matériaux synthétisés à pH=6 et par imprégnation.

Tableau III.5 : Caractéristiques texturales des matériaux mésoporeux SBA-15, Mn-SBA-15(20), Mn-SBA-15(60).

Matériaux	Si/Mn du gel	Surface spécifique (m²/g)	Volume poreux (cm³/g)	Diamètre des pores (nm)
SBA-15	-	841	1,13	5,8
Mn-SBA-15 (20)	20	673	0,97	5,9
Mn-SBA-15 (60)	60	783	1,07	6,5

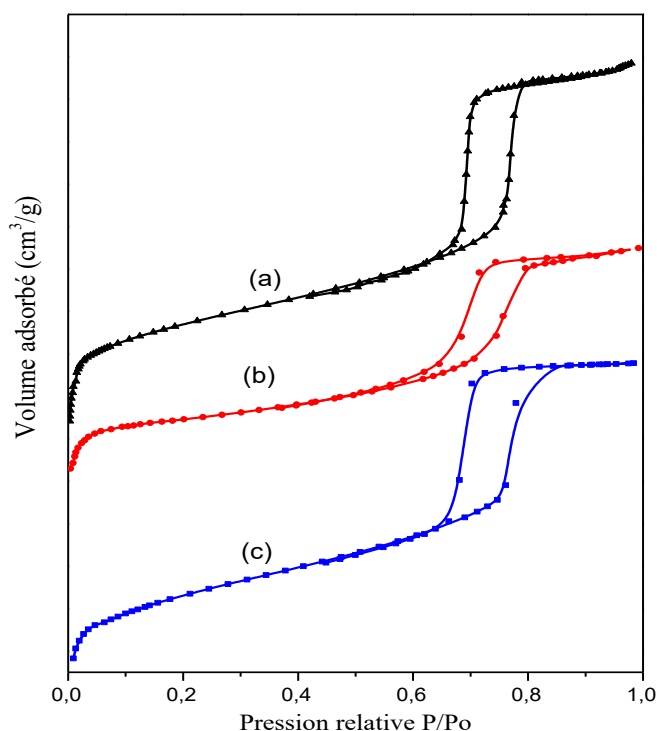


Figure III.16 : Isothermes d'adsorption-désorption des matériaux
(a): SBA-15 , **(b):** Mn-SBA-15(20), **(c):** Mn-SBA-15(60).

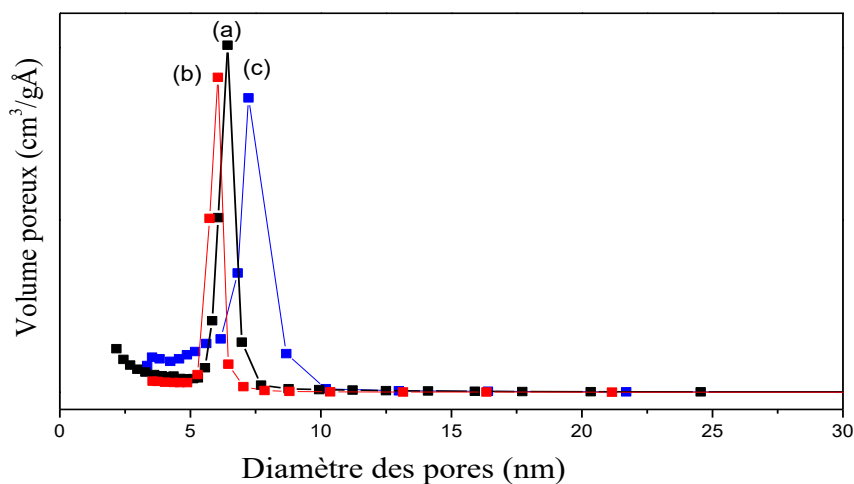


Figure III.17 : Courbe de distribution poreuse (méthode BJH) des matériaux
(a): SBA-15 , **(b):** Mn-SBA-15(20), **(c):** Mn-SBA-15(60).

II.3.3. Etude par UV-Visible en réflexion diffuse:

Les spectres UV-Visible en réflexion diffuse des matériaux Mn-SBA-15(20) et Mn-SBA-15(60) calcinés (figure III.18) présentent deux bandes d'absorption, la première bande est centrée à 270 nm tandis que la seconde bande est plus large et s'étend de 350 à 550 nm. Les 2 bandes sont plus intenses pour Mn-SBA-15(20) ce qui peut s'expliquer par sa teneur plus élevée

en manganèse. Ces 2 bandes ont également été observées pour les matériaux mésoporeux Mn-SBA-15 préparés à pH=6 et ont été attribuées à la présence de Mn^{3+} et Mn^{2+} . Notons que ces bandes sont plus intenses pour les matériaux mésoporeux Mn-SBA-15 préparés à pH=6 ce qui peut s'expliquer par une insertion plus importante du manganèse dans la charpente silicique en milieu très faiblement acide.

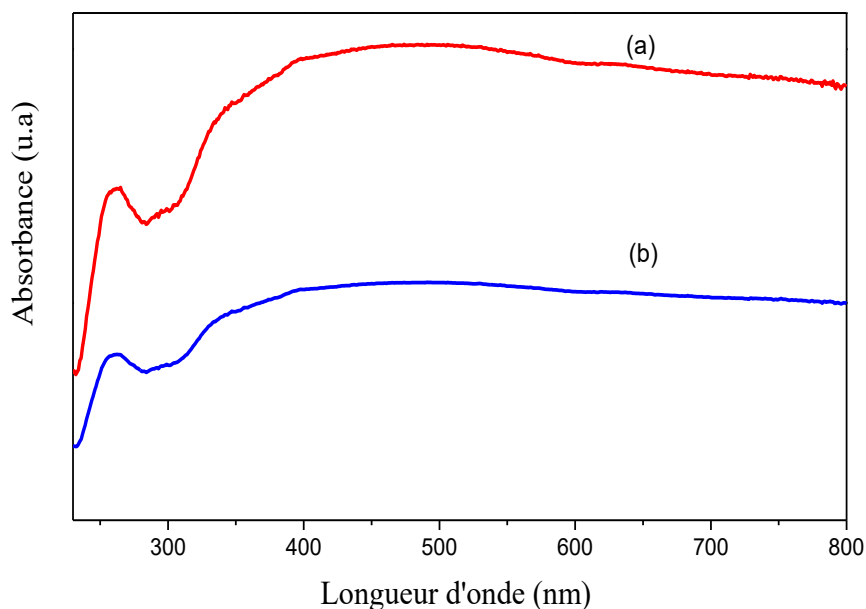


Figure III.18 : Caractérisation par UV-visible en réflexion diffuse de (a): Mn-SBA-15(20), (b): Mn-SBA-15(60).

II.3.4. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF):

Les spectres IRTF des matériaux SBA-15, Mn-SBA-15 de rapports Si/Mn=20 et 60 sont représentés sur la Figure III.19. Les nombres d'onde des différentes bandes d'absorption sont reportés dans le tableau III.6.

Le tableau III.6 montre que les nombres d'onde des bandes de vibration sont déplacés vers des nombres d'ondes plus faibles pour les matériaux MnSBA-15(n). Ce déplacement est plus marqué pour la bande de vibration Si-OH. Ces déplacements ont également été observés pour les Mn-SBA-15 préparés à pH=6. Notons que ces déplacements sont plus marqués que pour les matériaux Mn/SBA-15 préparés par imprégnation. Ces déplacements des bandes de vibration vers des nombres d'ondes plus faibles s'explique par l'insertion du manganèse dans la charpente silicique [69, 70], les cations Mn^{4+} plus larges (rayon $Mn^{4+} = 53$ pm) sont incorporés dans les positions tétraédriques de Si^{4+} (rayon $Si^{4+} = 40$ pm).

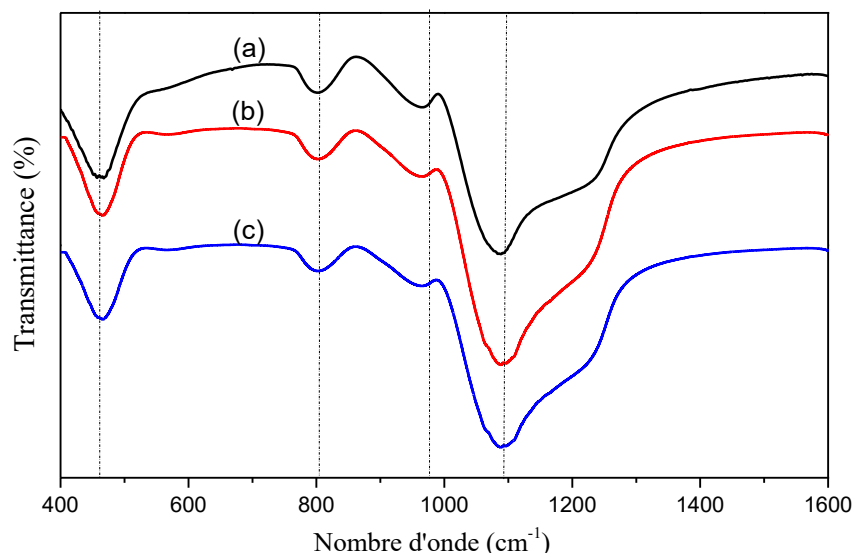


Figure III.19 : Caractérisation par spectroscopie IRTF des matériaux :
(a): SBA-15 , **(b):** Mn-SBA-15(20), **(c):** Mn-SBA-15(60).

Tableau III.6: Bandes d'absorption des matériaux SBA-15 et Mn-SBA-15(n)

Echantillon	ν (cm ⁻¹)		
	SBA-15	Mn-SBA-15(n)	
Si/Mn	-	20	60
Bande d'élongation asymétrique Si-O-Si	1084	1077	1080
Bande de vibration Si-OH ou Si-O-Mn	962	952	955
Bande d'élongation symétrique Si-O-Si	802	799	796
Bande de déformation Si-O-Si	467	464	461

II.4. Matériaux mésoporeux synthétisés par assemblage de nanoparticules Me-MFI (Me :Mn, Co) autour du copolymère tribloc P123 :

A- Matériaux mésoporeux MnSM:

II.4.1.A. Etude par diffraction des rayons X :

Les diffractogrammes des matériaux SBA-15, MnSM(n) (n=20, 60) synthétisés par assemblage de nanoparticules de zéolithe Mn-MFI autour du copolymère tribloc sont représentés sur la figure III.20.

Les diffractogrammes aux petits angles ne montrent que la réflexion 100 traduisant la répétition régulière de la distance séparant deux centres de canaux. Les réflexions secondaires 110 et 200 indiquant un agencement régulier des canaux dans l'espace sont difficiles à discerner; la présence d'une seule réflexion suggère une répétition régulière de la taille des pores dans une

structure désordonnée, ce résultat peut être attribué au fait que les nanoclusters de Mn-MFI sont plus rigides et plus volumineux que les espèces siliciques non structurées utilisées pour la synthèse de la SBA-15 ce qui rend plus difficile l'assemblage de ces nanoclusters autour du surfactant [71, 72].

Il est important de noter que les diffractogrammes aux grands angles (10° - 60°) des matériaux MnSM(n) excluent la formation de phase zéolithique et d'oxyde de manganèse. Les matériaux MnSM(n) sont donc purement mésoporeux. Ce résultat peut être attribué à la forte acidité du milieu lors de la seconde étape de la synthèse laquelle prévient la formation de phase zéolithique et d'oxyde de manganèse [72, 73]. L'absence des raies correspondantes aux oxydes de manganèse cristallins indique également que de telles espèces, si elles sont présentes, sont de petites tailles ou sous forme d'une phase amorphe (ou sont en quantité trop faible pour être observées) [20, 33, 48].

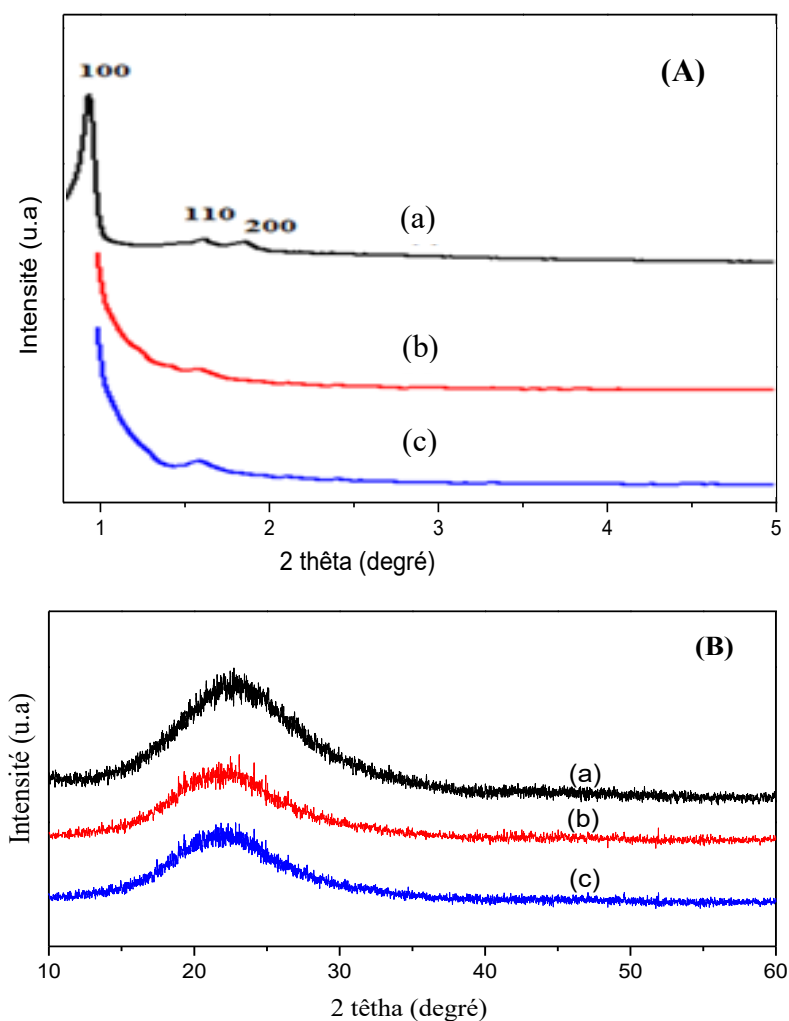


Figure III.20 : Caractérisation par diffraction des rayons X

(A): aux petits angles; (B): aux grands angles

(a): SBA-15 ; (b): MnSM(20); (c): MnSM(60).

II.4.2.A. Etude par adsorption-désorption d'azote :

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote et les distributions des pores des matériaux SBA-15, MnSM(20) et MnSM(60) sont présentées respectivement sur les figure III.21 et III.22. Les caractéristiques texturales des matériaux sont rassemblées dans le tableau III.7.

En accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC [63], ces isothermes sont de type IV caractéristique des matériaux mésoporeux. Notons que les sauts de condensation capillaire pour les matériaux MnSM(20) et MnSM(60) ne sont pas aussi prononcés que pour la SBA-15 indiquant des tailles de pores moins homogènes [64, 65]; les distributions poreuses (Figure III.22) le confirment, elles sont plus larges que celle de la SBA-15.

En accord avec les résultats de DRX, le tableau III.7 montre clairement que la structure mésoscopique du matériau SBA-15 est maintenue pour les MnSM(n). Il faut cependant noter que les surfaces spécifiques des MnSM(n) sont comparables mais bien plus faibles que celle de la SBA-15 ce qui peut s'expliquer en accord avec les résultats de DRX par le fait que les MnSM(n) sont moins bien ordonnés. Notons également que les surfaces spécifiques des MnSM(n) sont plus faibles que celles des Mn-SBA-15(n) préparés à pH=3 et comparables à celles des Mn-SBA-15(n) préparés à pH=6. Le tableau III.7 montre également que les tailles des pores des MnSM(n) sont plus faibles que celle de la SBA-15 ce qui peut s'expliquer par l'augmentation de l'épaisseur des parois [74] ce qui va conférer à ces matériaux une meilleure stabilité hydrothermique.

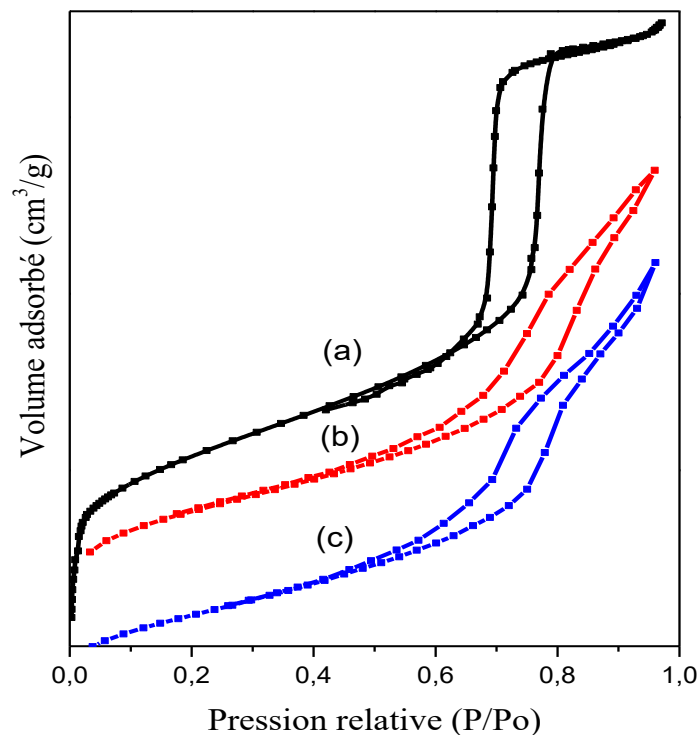


Figure III.21 : Isothermes d'adsorption-désorption des matériaux

(a): SBA-15 , (b): MnSM(20), (c): MnSM(60).

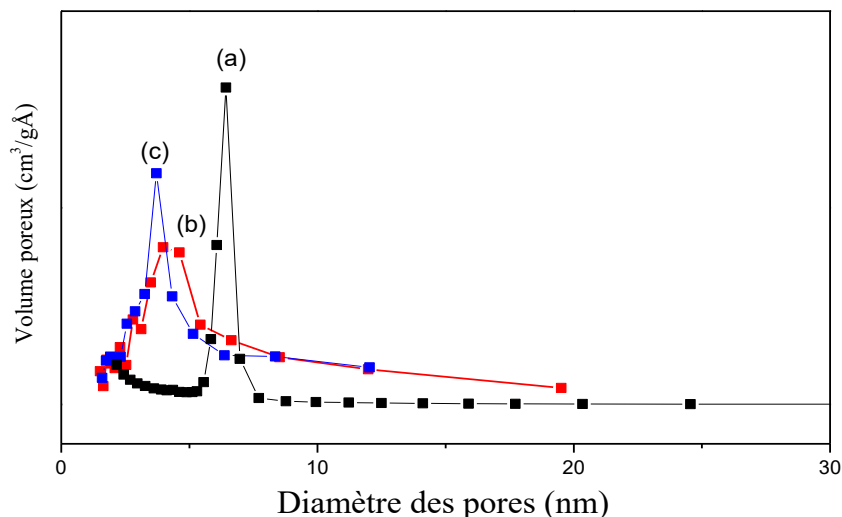


Figure III.22 : Courbes de distribution poreuse (méthode BJH) des matériaux
(a): SBA-15 , (b): MnSM(20), (c): MnSM(60).

Tableau III.7: Caractéristiques texturales des matériaux mésoporeux.

Matériaux	Si/Mn du gel	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Diamètre des pores (nm)
SBA-15	-	841	1,13	5,80
MnSM(20)	20	508	0,73	3,71
MnSM(60)	60	519	0,94	3,45

II.4.3.A. Etude par UV-Visible en réflexion diffuse:

Sur la figure III.23 sont présentés les spectres UV-visible en réflexion diffuse des deux matériaux MnSM(20) et MnSM(60) calcinés. Ces spectres présentent deux bandes d'absorption, la première bande est centrée à 250 nm tandis que la seconde bande est plus large et s'étend de 350 à 550 nm. La bande à 250 nm est plus intense pour MnSM(20) ce qui peut s'expliquer par sa teneur plus élevée en manganèse. Ces 2 bandes ont également été observées pour les matériaux mésoporeux Mn-SBA-15 préparés à pH=6 et à pH=3 et ont été attribuées à la présence de Mn³⁺ et Mn²⁺.

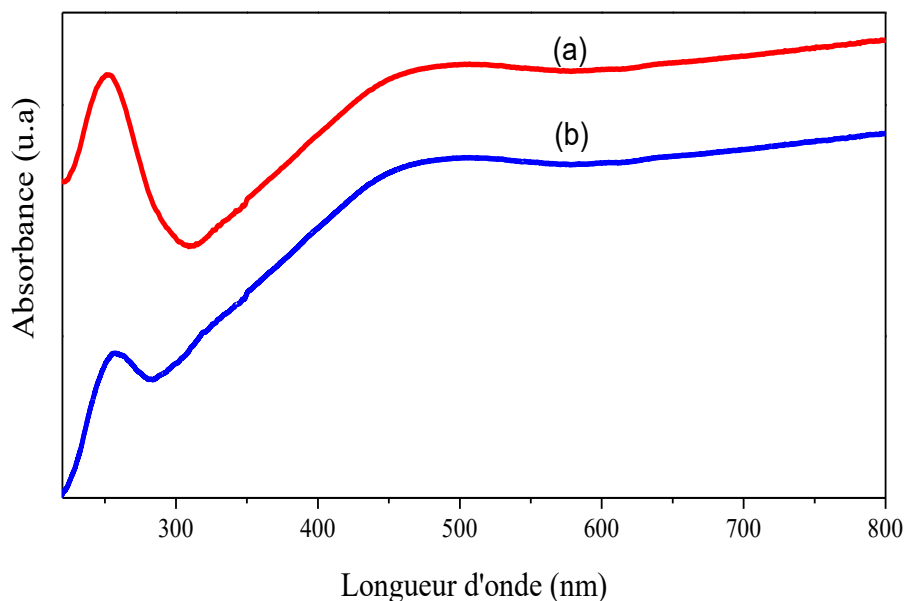


Figure III.23 : Caractérisation par spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse de
(a): MnSM(20), (b): MnSM(60).

II.4.4.A. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF):

Les spectres IRTF des matériaux SBA-15, MnSM(n) de rapports Si/Mn=20 et 60 sont représentés sur la Figure III.24. Les nombres d'onde des différentes bandes d'absorption sont reportés dans le tableau III.8.

On retrouve les mêmes bandes de vibration pour les matériaux SBA-15 et MnSM(n) avec en plus une bande à 550 cm^{-1} pour les matériaux MnSM(n) et qui est attribuée aux anneaux à 5 cotés dans la zéolithe MFI [39]. Ce résultat indique que les murs des matériaux MnSM(n) contiennent des unités primaires de zéolithe Mn-MFI. Pour les matériaux MnMCM-41 Dong et al. [75] ont attribué la bande à 550 cm^{-1} à la bande d'élongation Mn-O.

Le tableau III.8 montre que les nombres d'ondes des bandes de vibration sont déplacés vers des nombres d'ondes plus faibles pour les matériaux MnSM(n). Ces déplacements ont également été observés pour les Mn-SBA-15 préparés à pH=6 et pH=3. Notons que ces déplacements sont plus marqués que pour les matériaux Mn/SBA-15 préparés par imprégnation. Ce déplacement est plus marqué pour la bande de vibration Si-OH pour MnSM(20) et Mn-SBA-15 préparé à pH=3. Ces déplacements des bandes de vibration vers des nombres d'ondes plus faibles s'explique par l'insertion du manganèse dans la charpente silicique [69, 70].

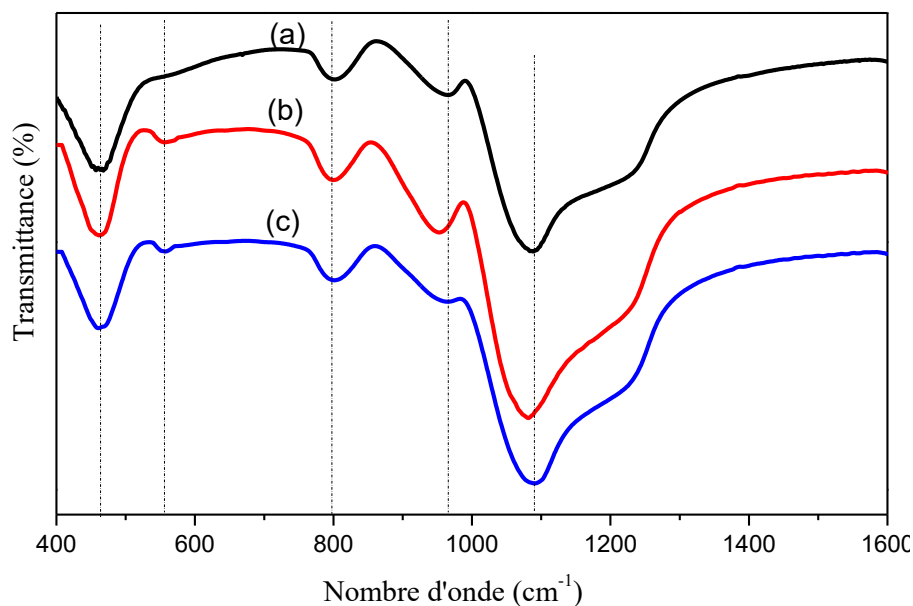


Figure III.24: Caractérisation par spectroscopie IRTF des matériaux :
(a): SBA-15 , **(b):** MnSM(20), **(c):** MnSM(60).

Tableau III.8: bandes d'absorption des matériaux SBA-15 et MnSM(n).

Echantillon	ν (cm ⁻¹)		
	SBA-15	MnSM(n)	
Si/Mn	-	20	60
Bande d'élongation asymétrique Si-O-Si	1084	1077	1080
Bande de vibration Si-OH ou Si-O-Mn	962	952	959
Bande d'élongation symétrique Si-O-Si	801	799	796
Bande de déformation Si-O-Si	468	464	461

B- Matériaux mésoporeux CoSM:

II.4.1.B. Etude par diffraction des rayons X :

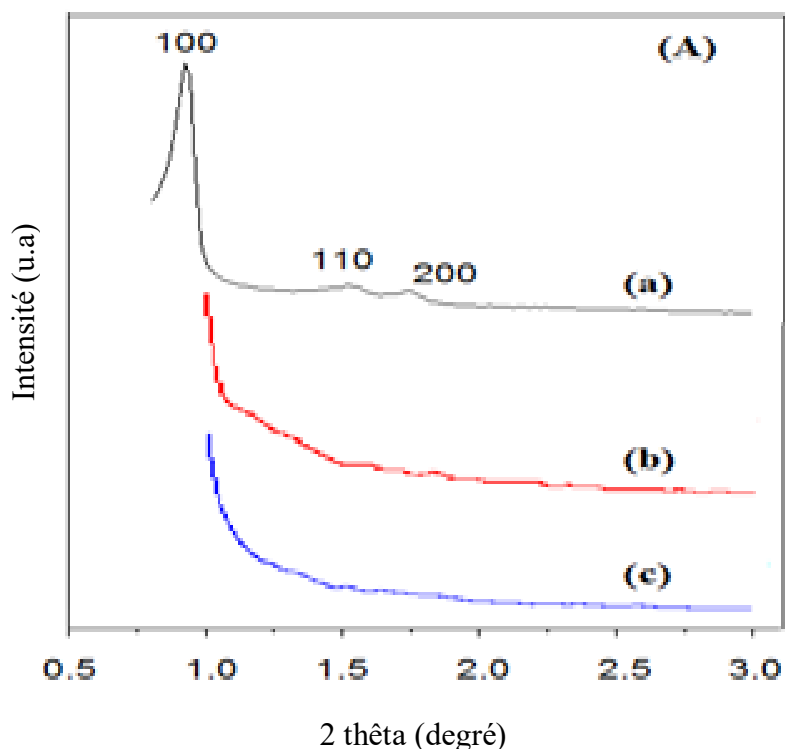
Les diffractogrammes des matériaux SBA-15, CoSM(20) et CoSM(60) synthétisés par assemblage de nanoparticules de zéolithe Co-MFI autour du copolymère tribloc sont représentés sur la figure III.25.

Les diffractogrammes aux petits angles comme pour les matériaux MnSM(n) ne montrent que la réflexion 100 traduisant la répétition régulière de la distance séparant deux centres de canaux. Les réflexions secondaires 110 et 200 indiquant un agencement régulier des canaux dans l'espace sont difficiles à discerner ce qui montre que la structure est désordonnée.

Aux grands angles, les diffractogrammes des matériaux CoSM(n) montre la présence de trois pics (37.5° , 44.3° , 64.5°) caractéristiques de Co_3O_4 [76]. L'intensité des pics est très faible pour le matériau CoSM(60).

Notons également que la diffraction des rayons X pour des valeurs de 2θ comprises entre 10° et 60° exclue la formation de phase zéolithique [46], les matériaux CoSM(n) comme les matériaux MnSM(n) sont donc purement mésoporeux. Ce résultat est attribué à la durée de la première étape de cristallisation; elle est insuffisante pour la formation de la phase zéolithique. Les particules de zéolite ont donc été utilisées comme unités de construction structurales pour la construction de matériaux mésoporeux lors de la seconde cristallisation [77]. De plus, les conditions fortement acides de la deuxième étape de la procédure de préparation empêchent la formation de cristaux de zéolite [72, 73].

Contrairement aux matériaux MnSM(n) ($n= 20$ et 60) les matériaux CoSM et plus particulièrement pour CoSM(20) les diffractogrammes aux grands angles montrent les raies caractéristiques de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 [76] ce qui montre que les oxydes de manganèse sont mieux dispersés.



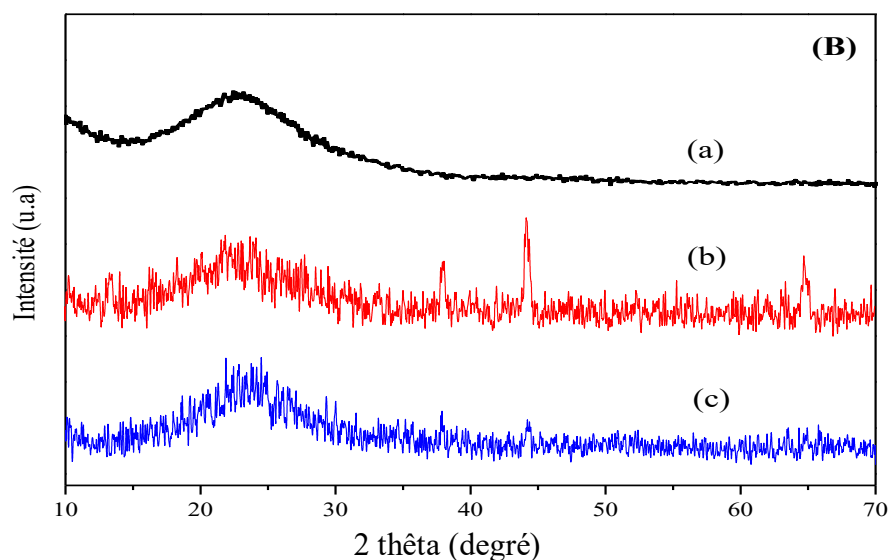


Figure III.25: Caractérisation par diffraction des rayons X

(A):aux petits angles; (B): aux grands angles

(a): SBA-15 ; (b): CoSM(20) ; (c): CoSM(60).

II.4.2.B. Etude par adsorption-désorption d'azote :

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote pour les matériaux SBA-15, CoSM(20) et CoSM(60) sont représentées sur la figure III.26.

Les matériaux CoSM(n) présentent des isothermes de type IV caractéristiques des matériaux mésoporeux [63]. Les distributions poreuses (figure III.27) des matériaux CoSM(n) tout comme celles des MnSM(n) sont plus larges que celle du matériau SBA-15, elles sont centrées à 3,9 nm, diamètre des pores plus faible que celui de la SBA-15 ce qui peut s'expliquer par l'augmentation de l'épaisseur des parois.

En accord avec les résultats de DRX, le tableau III.9 montre clairement que la structure mésoscopique du matériau SBA-15 est maintenue pour les CoSM(n). Il est à noter que les surfaces spécifiques des CoSM(n) sont comparables et supérieures à celles des MnSM(n) mais bien plus faibles que celle de la SBA-15.

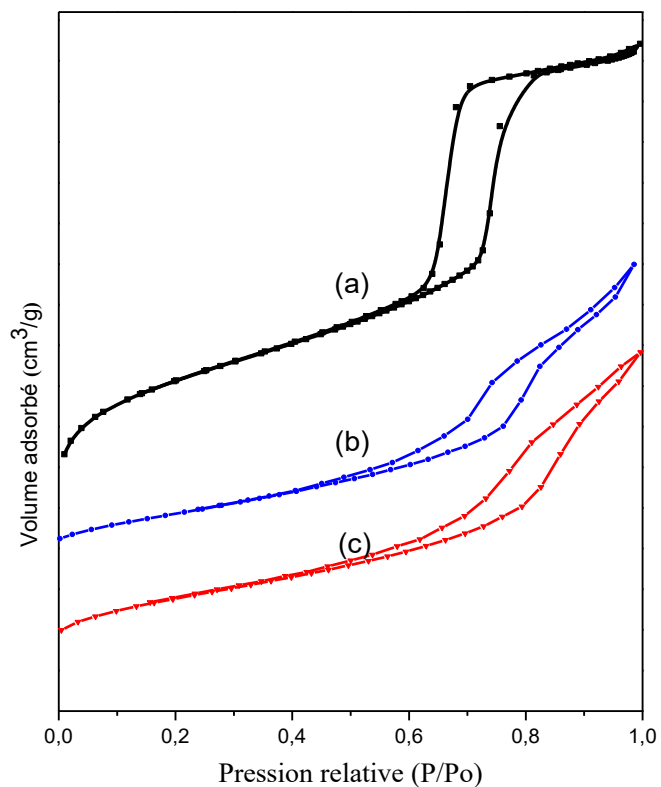


Figure III.26 : Isothermes d'adsorption-désorption des matériaux
(a): SBA-15 , (b): CoSM(20), (c): CoSM(60).

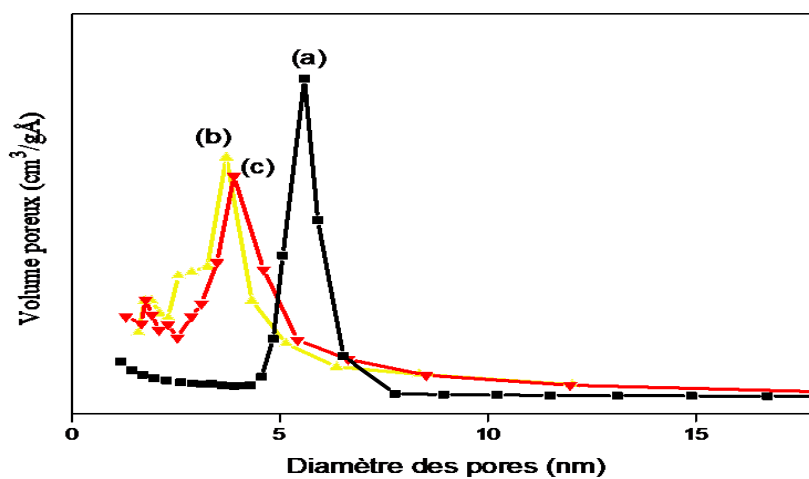


Figure III.27 : Courbes de distribution poreuse (méthode BJH) des matériaux
(a): SBA-15 , (b): CoSM(20), (c): CoSM(60).

Tableau III.9: Caractéristiques texturales des matériaux mésoporeux.

Matériaux	Si/Mn du gel	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Diamètre des pores (nm)
SBA-15	-	883	1,01	5,9
CoSM(20)	20	515	0,95	3,7
CoSM(60)	60	531	0,91	3,9

II.4.3.B. Etude par UV-Visible en réflexion diffuse:

Sur la figure III.28 sont présentés les spectres UV-visible en réflexion diffuse des deux échantillons CoSM(20) et CoSM(60) calcinés. Les spectres sont caractérisés par la présence de trois bandes aux environs de 514 nm ; 587 nm et 655 nm. Ces bandes sont attribuées à la présence de Co²⁺ en coordination tétraédrique [61, 78-83]. L'absorbance dans le domaine 500-680 nm est une caractéristique de Co²⁺ dans des sites isolés [78].

Le spectre du matériau CoSM(20) montre la présence d'une autre bande d'absorption aux environs de 464 nm caractéristique de Co³⁺ dans un environnement octaédrique dans l'oxyde Co₃O₄ [79, 84] ce qui est en accord avec les résultats obtenu par DRX. D'autres auteurs [76, 85-87] ont attribué la présence de bandes d'absorption aux alentours de 420–475 nm et de 700–760 nm à Co₃O₄. Il est à noter que l'intensité des bandes d'absorption des CoSM(n) augmente quand la teneur en cobalt augmente.

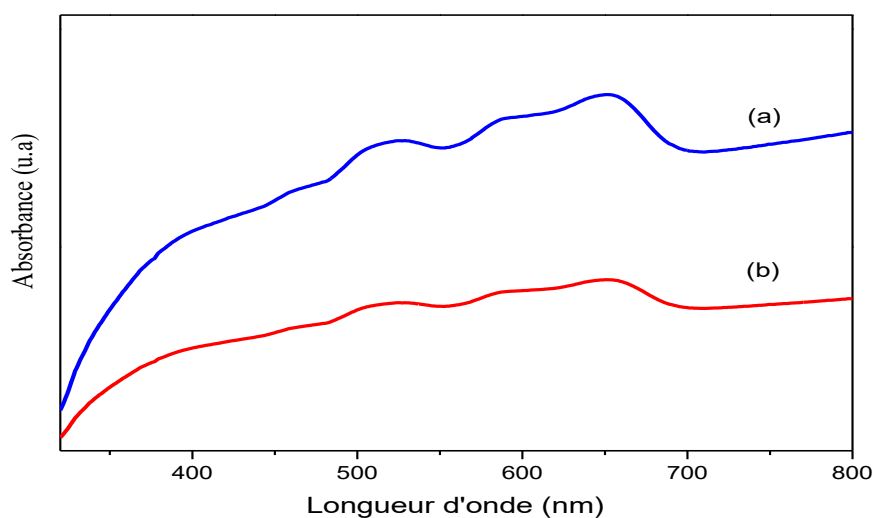


Figure III.28: Caractérisation par spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse de

(a): CoSM(20), (b): CoSM(60).

II.4.4.B. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF):

On retrouve les mêmes bandes de vibration pour les matériaux SBA-15, CoSM(20) et CoSM(60) avec en plus une bande à 555 cm^{-1} pour les deux matériaux CoSM(20) et CoSM(60) et qui est attribuée aux anneaux à 5 cotés dans la zéolithe MFI [72, 74, 88]. Ce résultat indique que les murs des matériaux CoSM(n) contiennent des unités primaires de la zéolithe CoMFI. Cette bande a été observée également dans les matériaux MnSM(n). Il est à noter que la bande de vibration Si-OH est déplacé vers des nombres d'ondes plus élevés, ce qui peut être attribué à la présence de cobalt incorporé dans le charpente via des liaisons Co-O-Si, comme cela a été observé par Bendahou et al. [89] pour les matériaux La/SBA-15 et Selvaraj et al. pour les matériaux M-MCM-41 (M = Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zr, Cu, Nb, Ce, Sn, and Mo) [70]. Le déplacement de la bande d'élongation asymétrique Si-O-Si vers les nombres d'ondes plus élevés indique qu'une partie du cobalt est incorporée dans la structure mésoporeuse et que des liaisons Co-O-Si sont formées [79].

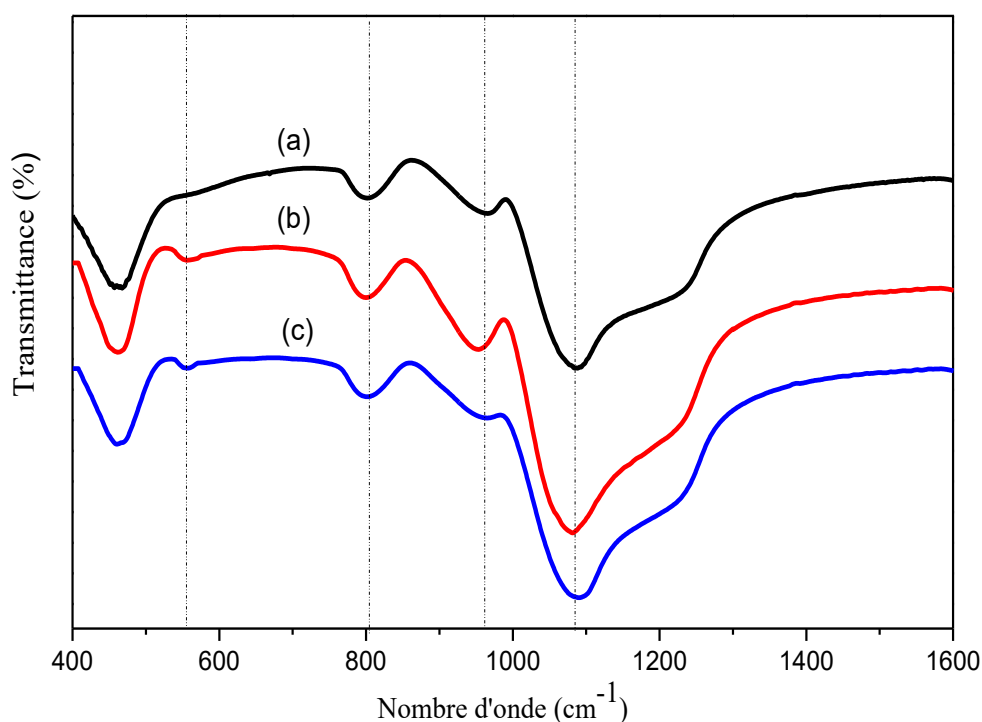


Figure III.29: Caractérisation par spectroscopie IRTF des matériaux :
(a): SBA-15 , (b): CoSM(20), (c): CoSM(60).

Tableau III.10: bandes d'absorption des matériaux SBA-15 et CoSM(n).

Echantillon	ν (cm ⁻¹)		
	SBA-15	CoSM(n)	
Si/Co	-	20	60
Bande d'élongation asymétrique Si-O-Si	1084	1089	1087
Bande de vibration Si-OH ou Si-O-Mn	962	963	964
Bande d'élongation symétrique Si-O-Si	802	800	801
Bande de déformation Si-O-Si	468	462	462

III. Conclusion :

Les résultats exposés dans ce chapitre montrent clairement que l'introduction du manganèse via les 2 voies post-synthétique et synthèse directe à pH=3 n'entraîne pas de modification structurale du matériau SBA-15 et maintient la structure mésoscopique de ce dernier quel que soit le rapport Si/Mn (20, 60) utilisé dans ces synthèses. A l'inverse l'introduction du manganèse par synthèse hydrothermale dans un milieu à pH =6 bien supérieur à celui du point isoélectrique de la silice (pH =2) engendre une structure moins bien ordonnée que celle du matériau purement silicaté SBA-15 et celui synthétisé à pH= 3. Il est à noter que les matériaux Mn-SBA-15 préparés à pH=6 sont probablement engendrés via un mode de structuration différent de celui de la SBA-15 et Mn-SBA-15 synthétisés à pH =3.

La structure mésoscopique du matériau SBA-15 est maintenue pour les matériaux MnSM(n) et CoSM(n) synthétisés par assemblage de nanoparticules de Mn-MFI autour du surfactant neutre le copolymère tribloc (OE)₂₀(OP)₇₀(OE)₂₀ (OE: oxyde d'éthylène, OP: oxyde de propylène) en milieu acide. Il faut cependant noter que les surfaces spécifiques de ces matériaux sont plus faibles que celle de la SBA-15 ce qui peut s'expliquer par le fait que les MnSM(n) et CoSM(n) sont moins bien ordonnés que la SBA-15. Notons également que les surfaces spécifiques des MnSM(n) sont plus faibles que celles des Mn-SBA-15(n) préparés à pH=3 et comparables à celles des MnSBA-15 (n) préparés à pH=6. Il est important de noter que les parois des MnSM(n) et CoSM(n) renferment des unités de zéolithe MFI ce qui va conférer à ces matériaux une meilleure stabilité hydrothermique faisant de ces matériaux des catalyseurs potentiels dans diverses applications notamment en catalyse d'oxydation en phase liquide ; cette meilleure stabilité va sans doute diminuer la lixiviation des espèces actives ; la lixiviation des espèces actives constitue l'une des principales limitations de la catalyse hétérogène en phase liquide et

tout particulièrement pour l'oxydation étant donné les fortes propriétés complexantes et solvolytiques des oxydants (H_2O_2 , ROOH).

Les manganosilicates mésoporeux synthétisés par voie directe à $\text{pH}=3$, $\text{pH}=6$ et par assemblage de nanoparticules de Mn-MFI autour du surfactant neutre le copolymère tribloc renferment Mn^{3+} et Mn^{2+} . Par contre les manganosilicates mésoporeux préparés par voie post-synthétique renferment Mn^{4+} et Mn^{3+} .

Références bibliographiques:

- [1] Q. Zhang, Y. Wang, S. Itsuki, T. Shishido, K. Takehira, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 188 (2002) 189-200
- [2] P. Visuvamithiran, K. Shanthi, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Catalysis Science & Technology* 3 (2013). 2340-2348.
- [3] M. Jin, J.H. Kim, J.M. Kim, J.K. Jeon, J. Jurng, G.N. Bae, Y.K. Park, *Catalysis today* 204 (2013) 108-113.
- [4] H.G. Salazar-Contreras, A. Martínez-Hernández, A.A. Boix, G.A. Fuentes, E. Torres-García, *Applied Catalysis B: Environmental* 244 (2019) 414-426.
- [5] A. Ghorbani-Choghamarani, M. Mohammadi, T. Tamoradi, M. Ghadermazi, *Polyhedron* 158 (2019) 25-35.
- [6] H. Pérez, P. Navarro, J.J. Delgado, M. Montes, *Applied Catalysis A: General* 400 (2011) 238-248 .
- [7] R. Ivanova, I. Genova, D. Kovacheva, G. Atanasova, T. Tsoncheva, *Journal of Porous Materials* 23 (2016) 1005-1013.
- [8] A.L. Cánepa, V.R. Elías, V.M. Vaschetti, E.V. Sabre, G.A. Eimer, S.G. Casuscelli, *Applied Catalysis A: General* 545 (2017) 72-78.
- [9] M.F. Farias, Y.S. Domingos, G.J.T. Fernandes, F.L. Castro, V.J. Fernandes, M.J.F. Costa, A.S. Araujo, *Microporous and Mesoporous Materials* 258 (2018) 33-40.
- [10] X. Xu, J. Wu, W. Xu, M. He, M. Fu, L. Chen, A. Zhu, D. Ye, *Catalysis today* 281 (2017) 527-533.
- [11] X. Liang, J. Li, Q. Lin, K. Sun, *Catalysis Communications* 8 (2007) 1901-1904.
- [12] R. Herron, C. Marchant, J.A. Sullivan, *Catalysis Communications* 107 (2018) 14-17.
- [13] F. Rajabi, M. Pinilla-de Dios, M. Abdollahi, R. Luque, *Catalysis Communications* 120 (2019) 95-100.
- [14] Y. Qin, Z. Qu, C. Dong, Y. Wang, N. Huang, *Journal of Environmental Sciences* 76 (2019) 208-216.
- [15] Y. Lu, P. Zhou, J. Han, F. Yu, *Royal Society of Chemistry Advances* 5 (2015) 59792-59803.
- [16] M. Selvaraj, T. Lee, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 21793-21802.
- [17] G.S. Kumar, M. Palanichamy, M. Hartmann, V. Murugesan, *Catalysis Communications* 8 (2007) 493-497.
- [18] G.S. Kumar, M. Palanichamy, M. Hartmann, V. Murugesan, *Microporous and Mesoporous Materials* 112 (2008) 53-60.
- [19] P. Charan, G.R. Rao, *Journal of Chemical Sciences* 127 (2015) 909-919.

- [20] A. Kumar, D. Nepak, D. Srinivas, *Catalysis Communications* 37 (2013) 36-40.
- [21] G. Imran, V.V. Srinivasan, R. Maheswari, A. Ramanathan, B. Subramaniam, *Journal of Porous Materials* 23 (2016) 57-65.
- [22] J. Zhang, D. Goldfarb, *Journal of the American Chemical Society* 122 (2000) 7034-7041.
- [23] N.N. Tušar, N.Z. Logar, G. Vlaic, I. Arčon, D. Arčon, N. Daneu, V. Kaučič, *Microporous and Mesoporous Materials* 82 (2005) 129-136.
- [24] J.H. Park, J.M. Kim, M. Jin, J.K. Jeon, S.S. Kim, S.H. Park, S.C. Kim, Y.K. Park, *Nanoscale research letters* 7 (2012) 1-14.
- [25] I. Fechete, O. Ersen, F. Garin, L. Lazar, A. Rach, *Catalysis Science & Technology* 3 (2013) 444-453.
- [26] S. Vetrivel, A. Pandurangan, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 246 (2006) 223-230.
- [27] S. Gómez, O. Giraldo, L.J. Garcés, J. Villegas, S.L. Suib, *Chemistry of materials* 16 (2004) 2411-2417.
- [28] S. Gomez, L. Garces, J. Villegas, R. Ghosh, O. Giraldo, S.L. Suib, *Journal of Catalysis* 233 (2005) 60-67.
- [29] N. Anbazhagan, G. Imran, A. Qurashi, A. Pandurangan, S. Manimaran, *Microporous and Mesoporous Materials* 247 (2017) 190-197.
- [30] J.C.E. Yang, H. Lan, X.Q. Lin, B. Yuan, M.L. Fu, *Chemical Engineering Journal* 289 (2016) 296-305.
- [31] G. Laugel, J. Arichi, M. Moliere, A. Kiennemann, F. Garin, B. Louis, *Catalysis today* 138 (2008) 38-42.
- [32] R. Dardouri, A. Gannouni, M. S. Zina, *Advances in Materials Science and Engineering* 2019 (2019) 1-12.
- [33] V. Mahdavi, M. Mardani, *Materials Chemistry Physics* 155 (2015) 136-146.
- [34] Y.F. Han, F. Chen, Z.Y. Zhong, K. Ramesh, E. Widjaja, L.W. Chen, *Catalysis Communications* (2006) 739-744.
- [35] Z. Huang, B. Liu, X. Wang, X. Tang, R. Amin, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54 (2015) 11268-11276.
- [36] A. Ramanathan, T. Archipov, R. Maheswari, U. Hanefeld, E. Roduner, R. Gläser, *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 7468-7476.
- [37] R. Maheswari, R. Anand, G. Imran, *Journal of Porous Materials* 19 (2012) 283-288.
- [38] G. Imran, M.P. Pachamuthu, R. Maheswari, A. Ramanathan, S.S. Basha, *Journal of Porous Materials* 19 (2012) 677-682.

- [39] Y. Meng, H.C. Genuino, C.H. Kuo, H. Huang, S.Y. Chen, L. Zhang, A. Rossi, S.L. Suib, *Journal of the American Chemical Society* 135 (2013) 8594-8605.
- [40] Q. Sun, W.M. Sachtler, *Applied Catalysis B: Environmental* 42 (2003) 393-401.
- [41] K. Xue, B. Yang, P. Wu, *Science China Chemistry* 58 (2015) 139-147.
- [42] Y. Wang, M. Noguchi, Y. Takahashi, Y. Ohtsuka, *Catalysis today* 68 (2001) 3-9.
- [43] A. Martínez, C. López, F. Márquez, I. Díaz, *Journal of Catalysis* 220 (2003) 486-499.
- [44] A. Rodriguez-Gomez, J. P. Holgado, A. Caballero, *ACS Catalysis* 7 (2017) 5243-5247.
- [45] H. Shu, L. Lu, S. Zhu, M. Liu, Y. Zhu, J. Ni, Z. Ruan, Y. Liu, *Catalysis Communications* 118 (2019) 30-34.
- [46] B. Li, X. Li, J. Xu, X. Pang, X. Gao, Z. Zhou, *Journal of colloid and interface science* 346 (2010) 199-207.
- [47] K.S. Sing, *Pure and applied chemistry* 57 (1985) 603-619.
- [48] Q. Tang, S. Hu, Y. Chen, Z. Guo, Y. Hu, Y. Chen, Y. Yang, *Microporous and Mesoporous Materials* 132 (2010) 501-509.
- [49] M. Baldi, F. Milella, J. M. Gallardo-Amores, *Journal of Materials Chemistry* 8 (1998) 2525-2531.
- [50] H. Pérez, P. Navarro, G. Torres, O. Sanz, M. Montes, *Catalysis today* 212 (2013) 149-156.
- [51] M.D. Alba, Z. Luan, J. Klinowski, *Journal of Physical Chemistry* 100 (1996) 2178-2182.
- [52] Z.Y. Yuan, S.Q. Liu, T.H. Chen, J.Z. Wang, H. XuanáLi, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1995) 973-974.
- [53] J.H. Kwak, J.E. Herrera, J.Z. Hu, Y. Wang, C.H. Peden, *Applied Catalysis A: General* 300 (2006) 109-119.
- [54] S. Vetrivel, A. Pandurangan, *Applied Catalysis A: General* 264 (2004) 243-252.
- [55] J.R. Sohn, S.J. DeCanio, J.H. Lunsford, D.J. O'Donnell, *Zeolites* 6 (1986) 225-227.
- [56] L. Wang, J. Shi, J. Yu, D. Yan, *Nanostructured materials* 10 (1998) 1289-1299.
- [57] S. Vetrivel, A. Pandurangan, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 217 (2004) 165-174.
- [58] M.E. Abrishami, M. Hosseini, A. Kompany, *Journal of Applied Sciences* 11 (2011) 1-4 .
- [59] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Journal of the American Chemical Society* 120 (1998) 6024-6036.
- [60] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548-552.
- [61] Z. Lou, R. Wang, H. Sun, Y. Chen, and Y. Yang, *Microporous and Mesoporous Materials* 110 (2008) 347-354.

- [62] S.Y. Chen, L.Y. Jang, S. Cheng, *Chemistry of materials* 16 (2004) 4174-4180.
- [63] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl Chem* 57 (1985) 603-619.
- [64] A.H. Lu, W.C. Li, W. Schmidt, F. Schüth, *Microporous and Mesoporous Materials* 80 (2005) 117-128.
- [65] S. Vetrivel, Y.C. Lin, C.J. Pan, M.Y. Cheng, B.J. Hwang, *Journal of the Chinese Institute of Engineers* 33 (2010) 99-103.
- [66] K. Parida, S.S. Dash, S. Singha, *Applied Catalysis A: General* 351 (2008) 59-67.
- [67] S. Shylesh, A. Singh, *Journal of Catalysis* 233 (2005) 359-371.
- [68] G.N. Vayssilov, *Catalysis Reviews* 39 (1997) 209-251.
- [69] M. Selvaraj, P. Sinha, K. Lee, I. Ahn, A. Pandurangan, T. Lee, *Microporous and Mesoporous Materials* 78 (2005) 139-149.
- [70] M. Selvaraj, B.H. Kim, T.G. Lee, *Chemistry Letters* 34 (2005) 1290-1291.
- [71] Y. Han, S. Wu, Y. Sun, D. Li, F.S. Xiao, J. Liu, X. Zhang, *Chemistry of Materials* 14 (2002) 1144-1148.
- [72] K.B. Saïdi, F. Hamidi, L.C. Aouali, S. Siffert, A. Bengueddach, A. Aissat, F. Cazier, A. Aboukaïs, *Journal of Chemistry and Chemical Engineering* 5 (2011) 177-
- [73] S. Zeng, J. Blanchard, M. Breysse, Y. Shi, X. Su, H. Nie, D. Li, *Applied Catalysis A: General* 294 (2005) 59-67.
- [74] F. Wei, W. Song, F. Wei, C. Cao, *Chinese Journal of Catalysis* 36 (2015) 838-844.
- [75] X. Dong, W. Shen, Y. Zhu, L. Xiong, J. Gu, J. Shi, *Microporous and Mesoporous Materials* 81(2005) 235-240.
- [76] T. Tsoncheva, L. Ivanova, J. Rosenholm, M. Linden, *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009) 365-374.
- [77] Y. Xia, R. Mokaya, *Journal of Materials Chemistry* 14 (2004) 3427-3435.
- [78] H. Cui, Y. Zhang, Z. Qiu, L. Zhao, Y. Zhu, *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (2010) 45-53.
- [79] Á. Szegedi, M. Popova, C. Minchev, *Journal of materials science* 44 (2009) 6710-6716.
- [80] H. Ma, J. Xu, C. Chen, Q. Zhang, J. Ning, H. Miao, L. Zhou, X. Li, *Catalysis letters* 113 (2007) 104-108.
- [81] T. Inui, J.B. Kim, T. Takeguchi, *Zeolites* 17 (1996) 354-360.
- [82] E.M. El-Malki, D. Werst, P.E. Doan, W.M. Sachtler, *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 5924-5931.

- [83] L. Li, H. Li, C. Jin, X. Wang, W. Ji, Y. Pan, T. Knaap, R. Stoel, C. Au, *Catalysis letters* 136 (2010) 20-27.
- [84] T. Tsoncheva, I. Genova, N. Scotti, M. Dimitrov, A. Gallo, D. Kovacheva, N. Ravasio, *Bulgarian Chemical Communications* 47 (2015) 283-280.
- [85] J.S. Girardon, E. Quinet, A.G. Constant, P. Chernavskii, L. Gengembre, A. Khodakov, *Journal of Catalysis* 248 (2007) 143-157.
- [86] G. Mekhemer, H. Abd-Allah, S. Mansour, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 160 (1999) 251-259.
- [87] Y. Brik, M. Kacimi, M. Ziyad, F. Bozon-Verduraz, *Journal of Catalysis* 202 (2001) 118-128.
- [88] Q. Li, T. Dou, Y. Zhang, Y. Li, S. Wang, F. Sun, *Frontiers of Chemical Engineering in China* 1 (2007) 1-5.
- [89] K. Bendahou, L. Cherif, S. Siffert, H. Tidahy, H. Benaissa, A. Aboukais, *Applied Catalysis A: General* 351 (2008) 82-87.

Chapitre IV

Caractérisation des oxydes mésoporeux dopés à l'argent

I. Généralités sur les oxydes de manganèse :

Plusieurs techniques ont été élaborées afin d'obtenir des oxydes de manganèse poreux avec des structures bien déterminées, les plus répandues sont les méthodes Soft-Template et Hard-Template. Dans la première méthode l'agent structurant est un surfactant ionique ou neutre [1-6] tandis que la deuxième méthode utilise des solides de structure bien déterminée comme agent structurant tels que les silices mésoporeuses SBA-15 [7-9] et KIT-6 [10-12].

L'oxyde de manganèse MnO_2 mésoporeux a été préparé par Nayak et al. [5] en utilisant $KMnO_4$ comme source de Mn et le tribloc-copolymère P123 comme réducteur et agent structurant; les auteurs ont étudié l'influence de la température de calcination et du rapport $KMnO_4$ /copolymère. Les matériaux MnO_2 non calcinés sont faiblement cristallisés et deviennent mieux cristallisés après calcination à des températures variant de 400°C à 600°C et présentent une morphologie en nanotiges. Il faut cependant noter que la surface spécifique diminue après calcination. Les auteurs de cette étude ont rapporté que MnO_2 n'a pas été décomposé en Mn_2O_3 et Mn_3O_4 pour des températures supérieures à 500°C contrairement à ce qui est habituellement observé; la stabilité de MnO_2 a été attribuée à la présence des cations K^+ dans le réseau cristallin. Ils ont également rapporté que les propriétés texturales de ces matériaux varient considérablement en fonction du rapport massique $KMnO_4$ /copolymère, la surface spécifique augmente de 157 m^2/g à 273 m^2/g lorsque ce rapport passe de 1,5/0,5 à 5/0,5 par contre le diamètre des pores diminue et passe de 20,7 nm à 9,6 nm.

Des nanocristaux de Mn_3O_4 avec différentes tailles et formes ont été préparées en une seule étape dans une solution extrêmement diluée par la méthode soft template [6]. Les effets du temps de croissance, température de synthèse, le type d'agent structurant (CTAB, PVP, P123) et la source de manganèse ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $MnSO_4 \cdot H_2O$) ont été examinés ; il a été trouvé que lorsque la synthèse est effectuée à 85°C, seules des particules ayant une morphologie amorphe sont formées. En augmentant la température de 85°C à 150°C, des nanocristaux de Mn_3O_4 octaédriques bien définis sont formés. En variant le temps de croissance de 8 h à 24 h, la taille moyenne des nanocristaux augmente de 152 nm à 390 nm. L'utilisation d'un mélange de tensioactifs (CTAB/PVP) permet la formation de morphologies octaédriques mieux définies. Les nanostructures de Mn_3O_4 octaédriques ont été trouvées très actives dans la réaction d'oxydation catalytique du bleu de méthylène, une conversion supérieure à 99,7% a été obtenue.

Tang et al. [4] ont préparé une série d'oxyde de manganèse en utilisant le nitrate de manganèse comme source de Mn via deux voies de synthèse, la première voie en utilisant $(NH_4)_2C_2O_4$, NaOH et NH_4HCO_3 comme agents précipitant en absence d'agent structurant et la deuxième voie en utilisant la SBA-15 comme agent structurant (Hard-Template). Les oxydes de manganèse

préparés en utilisant $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ présentent les meilleures activités catalytiques pour l'oxydation totale des BTX (benzène, toluène, xylène), plus particulièrement la température de 90% de conversion du benzène est 209°C qui est inférieure de 132°C à celle obtenue avec le catalyseur préparé en utilisant NaOH. Les performances catalytiques de l'oxyde de manganèse sont corrélées à la surface, à la taille des pores, aux basses températures de réductibilité et à la distribution des espèces Mn^{4+} et Mn^{2+} ; le rapport molaire $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ a été trouvé égal à 1 sur le catalyseur optimal. Kuo et al. [2] ont reporté la synthèse d'oxyde de manganèse Mn_2O_3 mésoporeux en utilisant le nitrate de manganèse comme précurseur et le tensioactif P123 comme agent structurant. Il a été trouvé que pour des températures de calcination inférieures à 400°C seules des phases amorphes sont obtenues. La phase Mn_2O_3 (bixbyite) a été obtenue pour des températures $450\text{-}550^\circ\text{C}$. Les catalyseurs Mn_2O_3 mésoporeux ont été testés dans l'oxydation photochimique et électrochimique de l'eau, ils se sont révélés plus actifs que les catalyseurs Mn_2O_3 commerciaux non poreux. La surface élevée des échantillons d'oxyde de manganèse mésoporeux s'est révélée être un paramètre crucial pour l'activité catalytique.

Des nanofils d'oxyde de manganèse MnO_2 polycristallins ont été obtenus par nanomoulage en utilisant la SBA-15 via la méthode d'imprégnation à deux solvants en utilisant le nitrate de manganèse comme précurseur [7].

Zhu et al. [8] ont préparé l'oxyde de manganèse mésoporeux par la méthode de nanomoulage sous irradiation ultrasonique en utilisant la SBA-15 fonctionnalisée par le 3-aminopropyltriéthoxysilane $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (APTES) et une solution de 0,1 M de KMnO_4 . Le matériau MnO_2 mésoporeux obtenu présente une surface spécifique de $91 \text{ m}^2/\text{g}$ et un diamètre des pores de 3,4 nm.

MnO_2 poreux avec une surface spécifique élevée de $142 \text{ m}^2/\text{g}$ a été préparé par Chen et al. [9] en imprégnant la SBA-15 non calcinée avec le nitrate de manganèse, après 4 h d'agitation le composite est centrifugé et séché à 100°C pendant au moins 3 h; la SBA-15 est ensuite éliminée par lavage avec une solution chaude de NaOH 2M. Les matériaux obtenus selon cette procédure présentent une porosité bimodale macro-mésoporeuse.

Sun et al. [10] ont utilisé la silice mésoporeuse KIT-6 comme agent structurant pour préparer des oxydes de manganèse mésoporeux ($m\text{-MnO}_x$) par nanomoulage. Le matériau obtenu est constitué de phases MnO_2 et Mn_2O_3 . La caractérisation par la diffraction des rayons X et microscopie électronique à transmission montrent que ce matériau conserve la structure mésoporeuse du matériau KIT-6 mais avec une distribution bimodale des pores; les pores de 2-4 nm sont produits par l'élimination de la paroi de silice et ceux de 8-20 nm peuvent être dus à la

porosité intraparticulaire. Le matériau $m\text{-MnO}_x$, présente une excellente activité catalytique dans la dégradation du colorant rhodamine tétraéthylé (RhB).

Ren et al. [13] ont étudié la réductibilité des oxyde mésoporeux ($\beta\text{-MnO}_2$, Mn_3O_4 , CeO_2 , Co_3O_4 , Cr_2O_3 , CuO , et NiO) par réduction en température programmée sous H_2 . Il a été trouvé que Mn_3O_4 mésoporeux est réduit à la même température que Mn_3O_4 non poreux, par contre $\beta\text{-MnO}_2$ mésoporeux est réduit à une température plus basse que son homologue non poreux. Il est important de noter que la réduction de $\beta\text{-MnO}_2$ mésoporeux en Mn_3O_4 spinelle est une réduction par étapes, indiquant la formation d'oxydes métalliques stables de valence intermédiaire.

Des oxydes de manganèse mésoporeux bien ordonnés ont été synthétisés par la technique de nanomoulage [14]. Les matériaux mésoporeux purement siliciques SBA-15 et SBA-16 et leurs répliques inverses en carbones ont été utilisés comme agents structurants durs. La structure du Mn_2O_3 mésoporeux obtenue à partir d'une matrice de carbone, correspond à celle de la silice originale (SBA-15 ou SBA-16) et peut être considérée comme la réplique positive de la silice originale ou comme la réplique négative du carbone utilisé. Mn_2O_3 obtenue par simple réplification pourrait être considéré comme la réplique négative de la silice originale (SBA-15 ou SBA-16).

$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ mésoporeux préparé par la méthode de nanomoulage dans le matériau KIT-6 a été trouvé très actif pour l'élimination des NO_x [12]. Le catalyseur $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ mésoporeux s'est révélé plus actif que les catalyseurs $X\%\text{Mn/SBA-15}$ ($X=5; 10; 15$ (pourcentage massique)) et $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ commercial atteignant environ 90% de conversion à 175°C . Cette excellente performance est attribuée à la mobilité élevée de l'oxygène du réseau dans $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ mésoporeux, à son pouvoir réducteur élevé et à la bonne dispersion de Mn_2O_3 . Le même groupe [11] a préparé deux types d'oxydes de manganèse mésoporeux $\text{MnO}_2\text{-meso}$ et $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-meso}$ par la méthode de nanomoulage en utilisant de la silice mésoporeuse (KIT-6) comme agent structurant. $\text{MnO}_2\text{-meso}$ et $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-meso}$ ont été obtenues à des températures de calcination respectivement de 350°C et 550°C . $\text{MnO}_2\text{-meso}$ obtenu est plus actif que MnO_2 massique dans la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène ce qui a été attribué à sa plus grande surface spécifique. En outre, $\text{MnO}_2\text{-meso}$ est plus stable que $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-meso}$ qui est plus actif lors du premier cycle.

Plusieurs études montrent que le co-dopage par Ag et Mn améliore l'activité des catalyseurs mono dopés par Mn ou Ag [15-17]. Chen et al. [15] ont testé les performances catalytiques des nanofibres d'oxyde de manganèse type hollandite ($\text{Mn}_8\text{O}_{16}x\text{H}_2\text{O}$ [18]) dopé à l'argent ($\text{Ag}_{0,7}\text{Mn}_8\text{O}_{16,2,3}\text{H}_2\text{O}$) dans la réaction d'oxydation d'éthanol. Ces catalyseurs ont montré des performances catalytiques élevées avec une conversion d'éthanol de 75% et une sélectivité en acétaldéhyde de 95% à 230°C pendant 200 heures. Yadav et al. [16] ont synthétisé Ag-OMS-2

(Ag-Mn₈O₁₆) avec une teneur en Ag de 30% (pourcentage massique) et l'ont testé dans la réaction de conversion du glycérol en 1,2 propane-diol. Une conversion élevée du glycérol (65-70%) et une sélectivité de 90% en 1,2-propanediol ont été obtenues après 8 heures de réaction sous pression d'hydrogène. Cette même équipe a montré que l'insertion de Ag dans OMS-2 (K-Mn₈O₁₆) améliore significativement l'activité et la sélectivité du catalyseur Ag-OMS-2 dans la réaction d'oxydation du 1-octanol en 1-octanal en phase vapeur ce qui a été attribué à l'effet synergique entre Ag et Mn [17]. Cet effet de synergie a également été observé dans la réaction d'hydrogénation de l'acétophénone en alcool 1-phényléthylique sur les catalyseurs Ag-OMS-2 (teneur massique en Ag : 5 ; 10 et 15%) [19]; le catalyseur optimal est 15%Ag-OMS-2, une conversion de 86% et une sélectivité de 100% en alcool 1-phényléthylique ont été obtenues sur ce catalyseur sous pression d'hydrogène de 10 atm et une température de 160°C. Ce même groupe [20] a utilisé Ag-OMS-2 comme catalyseur dans la réaction d'oxydation en phase liquide de divers alcools aliphatiques et aromatiques en cétones en utilisant le TBHP comme oxydant. Le cyclohexanol a été oxydé en cyclohexanone avec une conversion de 90% sur le catalyseur 15%Ag-OMS-2 en présence d'acétonitrile comme solvant.

Adil et al. [21] ont rapporté l'utilisation d'oxyde de manganèse dopé par Ag pour la conversion d'alcool benzylique en benzaldéhyde en utilisant l'oxygène moléculaire comme oxydant. Il a été trouvé que la température de calcination, la surface du catalyseur et la teneur en argent dans le catalyseur ont une influence importante sur les performances catalytiques. Parmi les catalyseurs synthétisés, le catalyseur 1%Ag-MnO₂ (pourcentage massique) donne une conversion supérieure à 99% et une sélectivité supérieure à 99% en benzaldéhyde.

Acharyya et al. [22] ont reporté la synthèse des nanotubes en Ag/Mn₃O₄ par voie hydrothermale directe en présence du surfactant CTAB. Ag/Mn₃O₄ est très actif dans la réaction d'oxydation du cyclohexane à température ambiante en présence de H₂O₂ comme oxydant, la conversion du cyclohexane et la sélectivité en mélange (cyclohexanol + cyclohexanone) sont respectivement de 88% et 100% avec 75% en cyclohexanone. Ag/Mn₃O₄ agit comme un catalyseur purement hétérogène et est très stable après 8 cycles.

Saeed et al. [23] ont trouvé que le dopage de l'oxyde de manganèse à l'argent augmente la performance photocatalytique de cet oxyde dans la dégradation du colorant rhodamine-β de 11 à 28% et de 45 à 91% respectivement pendant 15 et 120 min de réaction.

Il a été rapporté que l'oxydation de CO sur Ag-γMn₂O₃ préparés par co-précipitation avec différentes teneurs en Ag est exaltée en augmentant la teneur en Ag de 0 à 5%, et est inhibée lorsque la teneur en Ag dépasse les 5% [24].

L'oxydation de CO a été étudiée sur le catalyseur Ag-OMS-2 ($\text{Ag-Mn}_8\text{O}_{16}$), par Rongrong et al. [25]; une conversion de 90% de CO a été obtenue à une température aussi basse que 117°C.

D'après les travaux de Hu et al. [26] le dopage de OMS-2 ($\text{KMn}_8\text{O}_{16}$) par Ag exalte son activité dans la réaction d'oxydation sélective de CO en présence de O_2 et de H_2 (1,0% CO, 1,0% O_2 , 50% H_2 (pourcentages volumiques)) à 120°C. Sur le catalyseur 2%Ag/OMS-2 ($\text{KMn}_8\text{O}_{16}$), la conversion du CO de 100% et la sélectivité de 90% en CO_2 sont maintenues pendant 250 heures à 120°C ce qui montre la grande stabilité de ce catalyseur.

Une oxydation totale du CO est atteinte à 180°C sur des nanoparticules de MnO_2 pur tandis que sur le catalyseur $\text{Mn}_{0,95}\text{Ag}_{0,05}\text{O}_2$ l'oxydation totale du CO est atteinte à une température bien plus faible et qui est égale à 80°C [27].

Les performances catalytiques de l'oxyde de manganèse dopé à l'argent ont été étudiées dans l'oxydation totale de CH_4 par Wang et al. [28]; l'addition d'Ag améliore l'activité catalytique de l'oxyde de manganèse vis-à-vis de l'oxydation du CH_4 . La meilleure activité a été atteinte lorsque le rapport molaire Ag/Mn est d'environ 0,1. L'analyse par DRX a montré que dans ces échantillons $\text{Ag}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ coexiste avec $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$; l'amélioration de l'activité catalytique des catalyseurs modifiés par Ag a été attribuée à un effet de synergie entre ces 2 espèces.

L'oxydation du formaldéhyde sur les catalyseurs Ag/ MnO_2 mésoporeux obtenus par nanomoulage dans KIT-6 a été étudiée par Bai et al. [29]; ces auteurs ont rapporté que l'activité de MnO_2 est exaltée après dopage à l'argent.

Deng et al. [30] ont rapporté la synthèse des nanofils de Ag/ Mn_2O_3 et leurs applications dans l'élimination oxydative du toluène. Ces catalyseurs se sont révélés très actifs; pour un rapport molaire toluène/oxygène de 1/400, le toluène est complètement oxydé en CO_2 et H_2O à 220°C sur le catalyseur Ag/ Mn_2O_3 (Ag 0,13%). Dans la même réaction, Qu et al. [31] ont rapporté que sur les catalyseurs Ag-Mn/SBA-15 l'activité optimale (conversion complète à 260°C) est obtenue pour un rapport molaire Ag/Mn de 1:3.

Les travaux réalisés au sein de l'équipe du Professeur L.Chérif ont montré que le dopage des oxydes mésoporeux à l'argent exalte leurs activité dans le traitement de la pollution de l'eau et de l'air [32, 33]; le dopage de TiO_2 à l'argent améliore significativement la dépollution d'une eau usée sous irradiation d'un simulateur solaire [32] et le dopage de Co_3O_4 et CeO_2 à l'argent exalte leurs activités dans la réduction sélective des NO_x par le propène [33].

A la lecture de ce qui précède, il nous a paru intéressant de synthétiser l'oxyde de manganèse mésoporeux en utilisant le matériau SBA-15 comme agent structurant via la voie solide-liquide cristallisation (sans solvant).

L'oxyde de manganèse mésoporeux est dopé ensuite à l'argent suivant trois procédures :

- Introduction de l'argent par imprégnation à humidité naissante : **Ag/Mn_xO_y-WI**.
- Introduction de l'argent par déposition-précipitation à l'urée **Ag/Mn_xO_y-DPU**.
- Introduction de l'argent par imprégnation en utilisant le citrate trisodique comme agent réducteur **Ag/Mn_xO_y-IRC**.

Nous avons également préparé les matériaux de Ag/SBA-15 via les mêmes procédures:

- Introduction d'argent par imprégnation à humidité naissante : **Ag/SBA-15-WI**.
- Introduction d'argent par déposition-précipitation à l'urée **Ag/SBA-15-DPU**.
- Introduction d'argent par imprégnation en utilisant le citrate trisodique comme agent réducteur **Ag/SBA-15-IRC**.

II. Caractérisation du matériau mésoporeux Mn_xO_y:

II.1. Etude par diffraction des rayons X :

La figure IV.1 présente les diffractogrammes de l'oxyde de manganèse mésoporeux Mn_xO_y après élimination de la SBA-15 utilisée comme agent structurant.

Aux petits angles, le diffractogramme (Figure IV.1 (A)) ne montre que la réflexion 100. Les réflexions secondaires 110 et 200 indiquant un agencement régulier des canaux dans l'espace sont mal résolues et se présentent sous forme d'un large pic ce qui indique que la mésostructure est préservée tandis que l'arrangement ordonné diminue durant le processus de réplification.

Aux grands angles (Figure IV.1 (B)), le diffractogramme du matériau Mn_xO_y mésoporeux montre des raies de diffraction à $2\theta = 28,73^\circ$; $37,5^\circ$; $42,76^\circ$; $58,68^\circ$; $72,73^\circ$ caractéristiques de MnO₂ tetragonal (JCPDS no. 24-0735) et des raies de diffraction à $2\theta = 35,25^\circ$; $38,89^\circ$; $48,78^\circ$; $56,81^\circ$; $61,68^\circ$; $65,95^\circ$; $68,09^\circ$; $75,34^\circ$ caractéristiques de Mn₂O₃ [cubique] [2, 5, 10, 11, 29, 34-37]. En se basant sur la détermination quantitative de la composition des minéraux par DRX [38], le pourcentage massique de MnO₂ tetragonal (%MnO₂) est calculé selon la relation suivante :

$$\%MnO_2 = \frac{IMnO_2}{IMnO_2 + IMn_2O_3(KMnO_2 / KMn_2O_3)}$$

Où IMnO₂ (101) et IMn₂O₃ (222) sont respectivement l'intensité relative du pic (101) pour la phase MnO₂ et l'intensité relative du pic (222) pour la phase cubique de Mn₂O₃; les valeurs de KMnO₂ et KMn₂O₃ sont respectivement 2,7 (JCPDS 24-0735) et 5,05 (JCPDS 78-0390) [10]; le pourcentage massique calculé de la phase MnO₂ est de 56,43%.

Il est important de noter qu'à priori nous ne pouvons pas exclure la présence de Mn_3O_4 étant donné que Mn_3O_4 et $\gamma-Mn_2O_3$ ont des structures et des paramètres de maille très similaires et coexistent souvent, il est donc difficile de les discerner seulement par diffraction des rayons X [6, 12, 39, 40].

D'après Bruijn et al. [41], Gallagher et al. [42], Małecka et al. [43] la décomposition de nitrate de manganèse par calcination sous air conduit à des oxydes de manganèse différents selon la température de calcination, MnO_2 , Mn_2O_3 et Mn_3O_4 sont formés respectivement entre 200-300°C, 500-550°C et 800-1000°C; l'oxyde de manganèse synthétisé au cours de ce travail étant calciné à 500°C la présence de Mn_3O_4 peut être écartée, les murs des mésopores sont donc composés principalement de MnO_2 et Mn_2O_3 .

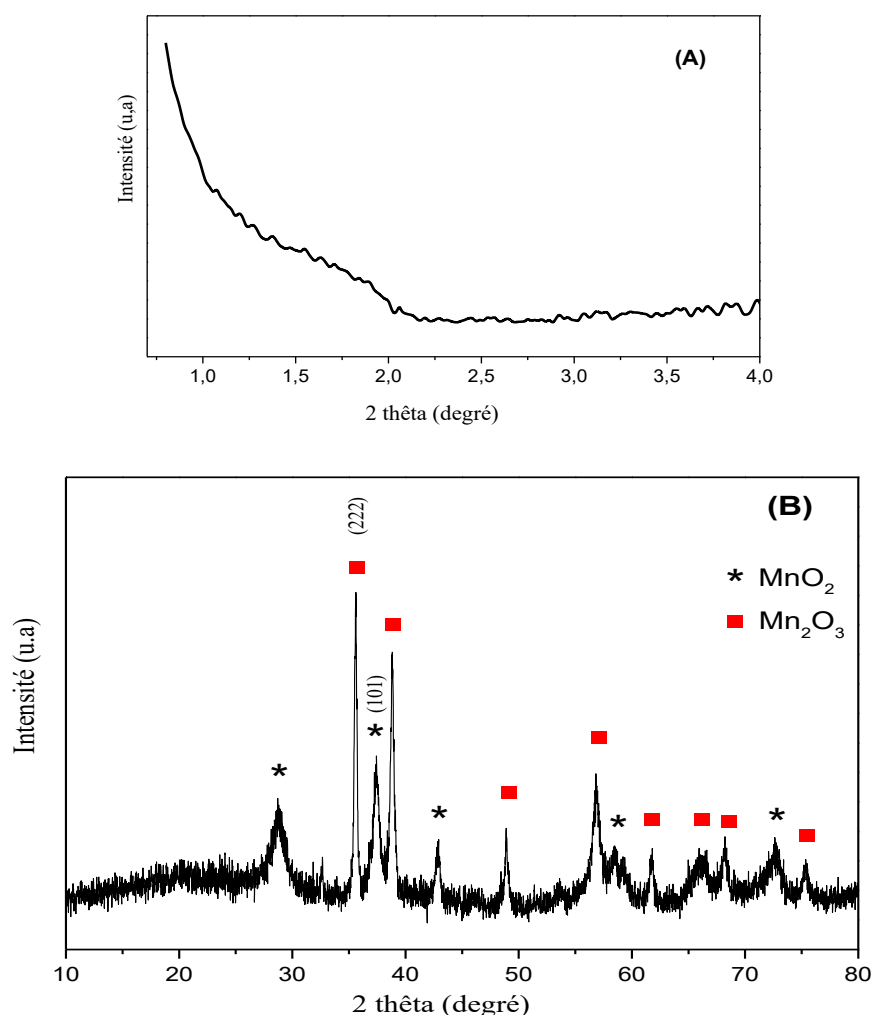
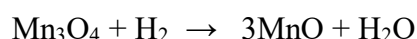
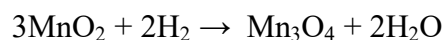


Figure IV.1: Caractérisation par diffraction des rayons X du catalyseur mésoporeux Mn_xO_y
(A): aux petits angles; (B): aux grands angles.

II.2. Etude par réduction en température programmée (H₂-RTP) :

Le profil RTP de l'oxyde de manganèse mésoporeux (Figure IV.2) est similaire à ceux de MnO₂ [4, 13] et Mn₂O₃ [44, 45] et montre deux pics de réduction distincts le premier à 285°C et le second à 388°C.

Selon Ren et al. [13], MnO₂ est réduit en Mn₃O₄ et Mn₃O₄ en MnO selon les réactions suivantes :



Cependant, Cheng et al. [44] ont attribué les deux pics de réduction à la transformation de Mn₂O₃ en Mn₃O₄ et Mn₃O₄ en MnO.

Il est à noter que les températures de réduction de l'oxyde de manganèse synthétisé au cours de ce travail sont légèrement plus basses que celles de MnO₂ (309°C et 421°C) préparé par la méthode hard template conventionnelle (phase liquide) en utilisant la silice mésoporeuse KIT-6 [13], très proches de celles de MnO₂ (287°C et 393°C) préparé par la méthode hard template en utilisant la silice mésoporeuse SBA-15 [4] et de Mn₂O₃ de forme cubique (280°C et 390°C) [44] et inférieures à celles de Mn₂O₃ (260°C et 332°C) [45], en se basant sur la littérature [4, 13, 44, 45], les pics de réduction à 285°C et 388°C peuvent être attribués à la réduction simultanée des deux phases MnO₂ et Mn₂O₃ respectivement en Mn₃O₄ et Mn₃O₄ en MnO.

D'après la littératures de nombreux paramètres peuvent modifier ces températures de réduction tels que la composition chimique, la surface spécifique, la morphologie (taille et forme des particules) et les conditions opératoires des mesures RTP (nature du flux de gaz, débit, rampe de température) [4, 13, 44-52].

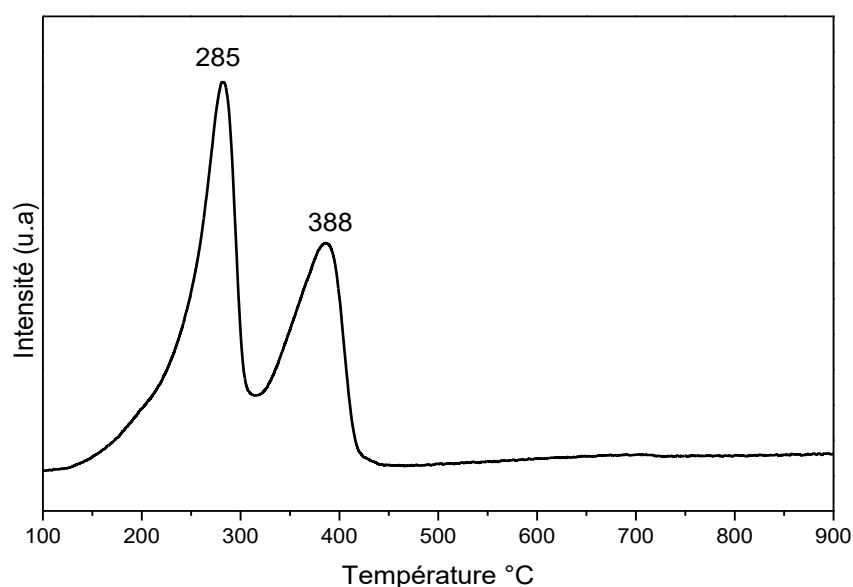


Figure IV.2 : Profil RTP du catalyseur mésoporeux Mn_xO_y.

II.3. Etude par UV-Visible en réflexion diffuse :

Le spectre d'absorption UV-Visible en réflexion diffuse du matériau Mn_xO_y (figure IV.3) montre deux bandes d'absorption la première à environ 270 nm et la seconde centrée à environ 380 nm s'étend de 360 nm à 600 nm. La bande à 270 nm est attribuée au transfert de charge de $O^{2-} \rightarrow Mn^{3+}$ pour les atomes de manganèse en coordination tétraédrique [53, 54]. La bande à 380 nm est attribuée aux ions Mn^{4+} en coordination octaédrique [55] et la bande à 490 nm est attribuée aux transitions du champ cristallin ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ de Mn^{2+} comme observé pour Mn_3O_4 ou MnO [56].

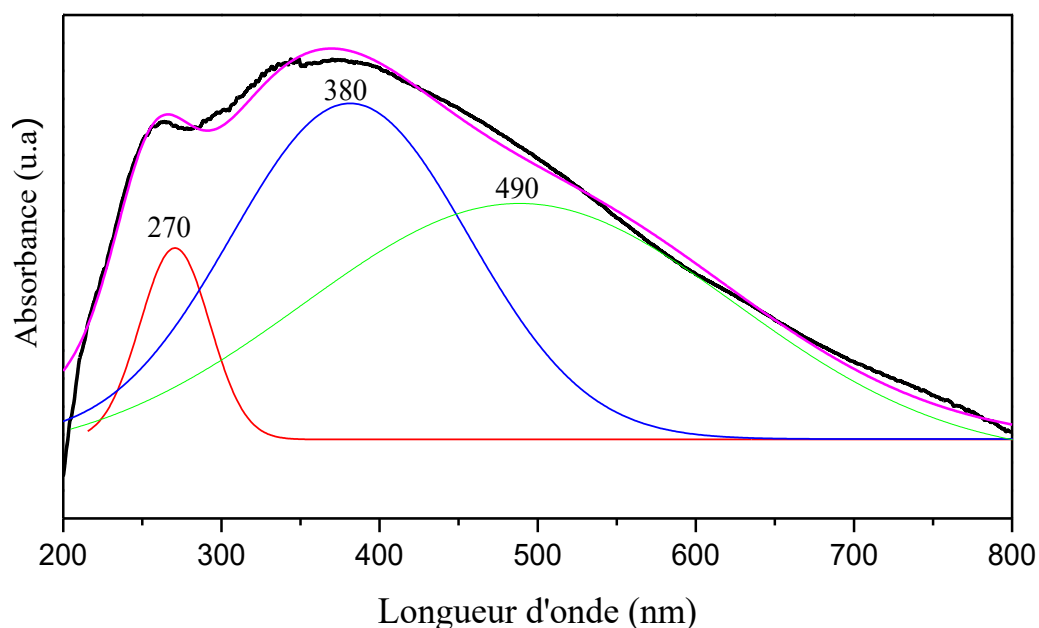


Figure IV.3 : Spectres UV-Vis du matériau Mn_xO_y .

II.4. Etude par adsorption-désorption d'azote :

L'isotherme d'adsorption-désorption de N_2 du matériau mésoporeux Mn_xO_y est représentée dans la figure IV.4 (A). En accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC, cette isotherme est de type IV [57-59], ce type d'isotherme est caractéristique des matériaux mésoporeux ce qui confirme la mésoporosité de l'oxyde de manganèse synthétisé au cours de ce travail. Notons que le saut de condensation capillaire pour l'oxyde de manganèse n'est pas aussi prononcé que pour la SBA-15 indiquant des tailles de pores moins homogènes [60, 61]; la distribution poreuse (Figure IV.4 (B)) le confirme, elle est plus large que celle de la SBA-15 et centrée à 4.7 nm. La surface spécifique de l'oxyde de manganèse est de $104 \text{ m}^2/\text{g}$ bien inférieure à celle de la SBA-15 ($841 \text{ m}^2/\text{g}$), cette diminution de la surface spécifique peut être attribuée à la perte de la microporosité. La microporosité dans le matériau SBA-15 étant engendrée par les interactions

intermicellaires entre les groupements hydrophiles de l'agent structurant, le copolymère tribloc est absent dans la synthèse de l'oxyde de manganèse. En outre, étant donné que l'oxyde de manganèse est juste la réplique du système poreux de la SBA-15, la surface externe de l'oxyde de manganèse est réduite comparativement à celle de la SBA-15.

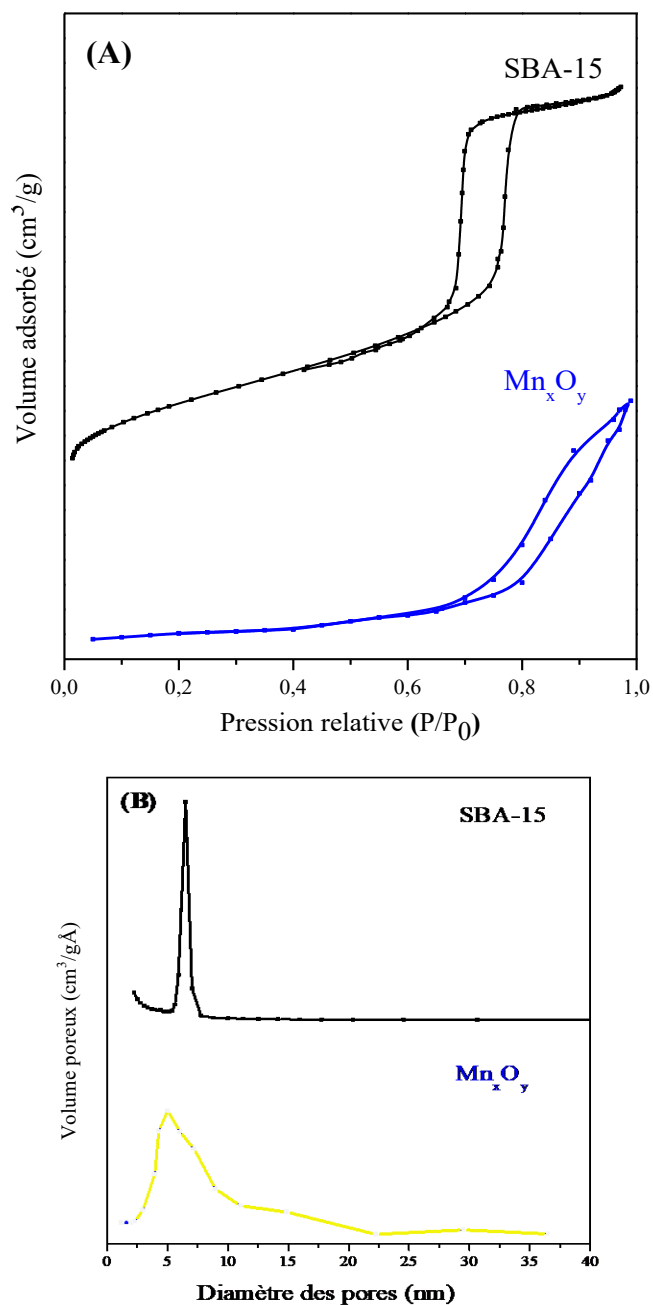


Figure IV.4: Isothermes d'adsorption-désorption (A) et courbes de distribution poreuse par la méthode BJH (B) des matériaux SBA-15 et Mn_xO_y .

III. Caractérisation des catalyseurs à base d'argent supporté sur l'oxyde de manganèse mésoporeux Mn_xO_y :

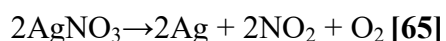
III.1. Etude par diffraction des rayons X :

La comparaison des diffractogrammes des matériaux mésoporeux Mn_xO_y 1% et 4% Ag supportés sur Mn_xO_y , et préparés via les méthodes (WI), (DPU) et (IRC) (figure IV.5) montre que la structure de l'oxyde de manganèse est maintenue après introduction de l'Ag et après calcination et ceci quels que soit le pourcentage massique en argent utilisé et la stratégie de synthèse ce qui montre que le support Mn_xO_y n'as pas été transformé en d'autres phases d'oxyde de manganèse indiquant sa stabilité et son potentiel d'application comme support ou comme catalyseur. Outre les pics caractéristiques de Mn_xO_y les diffractogrammes des échantillons Ag/ Mn_xO_y préparés via les méthodes (WI), (DPU) et (IRC) à 4% Ag présentent des pics de diffraction à environ $38,08^\circ$; $44,18^\circ$ et $64,38^\circ$ correspondant respectivement aux raies de diffraction (111), (200) et (220), qui peuvent être indexées comme la phase cubique à faces centrées de Ag métallique (JCPDS 65-2871) [62].

L'absence des raies caractéristiques d'Ag dans les matériaux dont la teneur est de 1% est attribuée à la faible quantité des espèces d'Ag et/ ou à la formation de nanoparticules d'Ag dont la taille est inférieure à la limite de détection par DRX comme cela a été observé pour d'autres métaux [63, 64]. Ces résultats n'excluent pas la formation des particules d'oxyde d'argent (Ag_2O) de taille inférieure à 5 nm qui ne sont pas détectables par DRX.

La formation d'Ag métallique à partir du nitrate d'argent via les trois stratégies se fait selon les réactions suivantes :

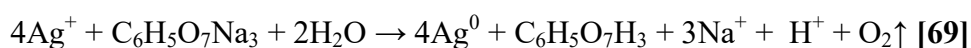
- **WI** : Le nitrate d'argent se décompose à $414^\circ C$:



- **DPU** : Walker et Hambly [66] ont préparé du cyanate d'argent en chauffant une solution aqueuse d'urée en présence de nitrate d'argent: Une solution aqueuse de l'urée et de nitrate d'argent à 0,75 M a été maintenue pendant 30 minutes dans un bain d'eau bouillante. Le précipité a été lavé soigneusement avec de l'eau, de l'éthanol puis de l'acétone et séché. Le précipité contenait environ 80% d'AgCNO et jusqu'à 20% d'AgCO₃. Le mécanisme de décomposition d'AgCNO [67, 68] est le suivant:



- **IRC** : La réduction du nitrate d'argent par le citrate trisodique se fait selon:



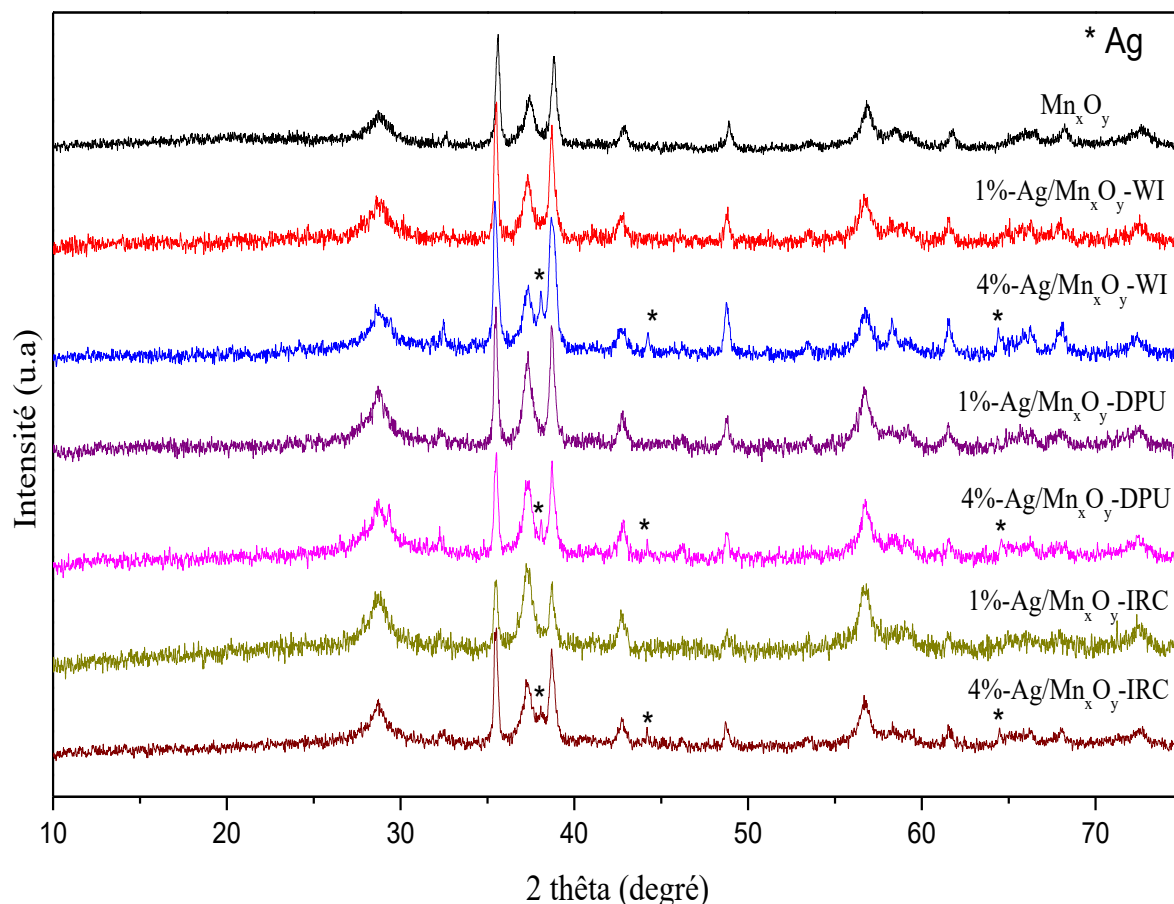


Figure IV.5 : Caractérisation par diffraction des rayons X des catalyseurs Mn_xO_y , $X\%-Ag/Mn_xO_y-WI$, $X\%-Ag/Mn_xO_y-DPU$, $X\%-Ag/Mn_xO_y-IRC$.

III.2. Etude par adsorption-désorption d'azote :

La figure IV.6 montre les isothermes d'adsorption-désorption d'azote **(A)** et la distribution de la taille des pores **(B)** des catalyseurs Ag/Mn_xO_y ; les paramètres texturaux sont reportés dans le tableau IV.1.

Les isothermes des échantillons Ag/Mn_xO_y présentent également des isothermes de type IV caractéristiques des matériaux mésoporeux [57] ce qui montre que la structure mésoporeuse de l'oxyde de manganèse est préservée et ceci quel que soit le pourcentage massique en Ag utilisé et la stratégie de synthèse.

Le tableau IV.1 montre que les surfaces spécifiques des catalyseurs à 1%Ag sont légèrement plus élevées que celle de l'oxyde de manganèse pur indiquant que l'argent participe dans l'adsorption pour obtenir la mesure de la surface spécifique [70].

Un résultat opposé est observé pour les catalyseurs à 4%Ag ce qui pourrait s'expliquer par une localisation différente des particules d'argent.

Les distributions poreuses des catalyseurs Ag/Mn_xO_y sont similaires à celle de Mn_xO_y pur.

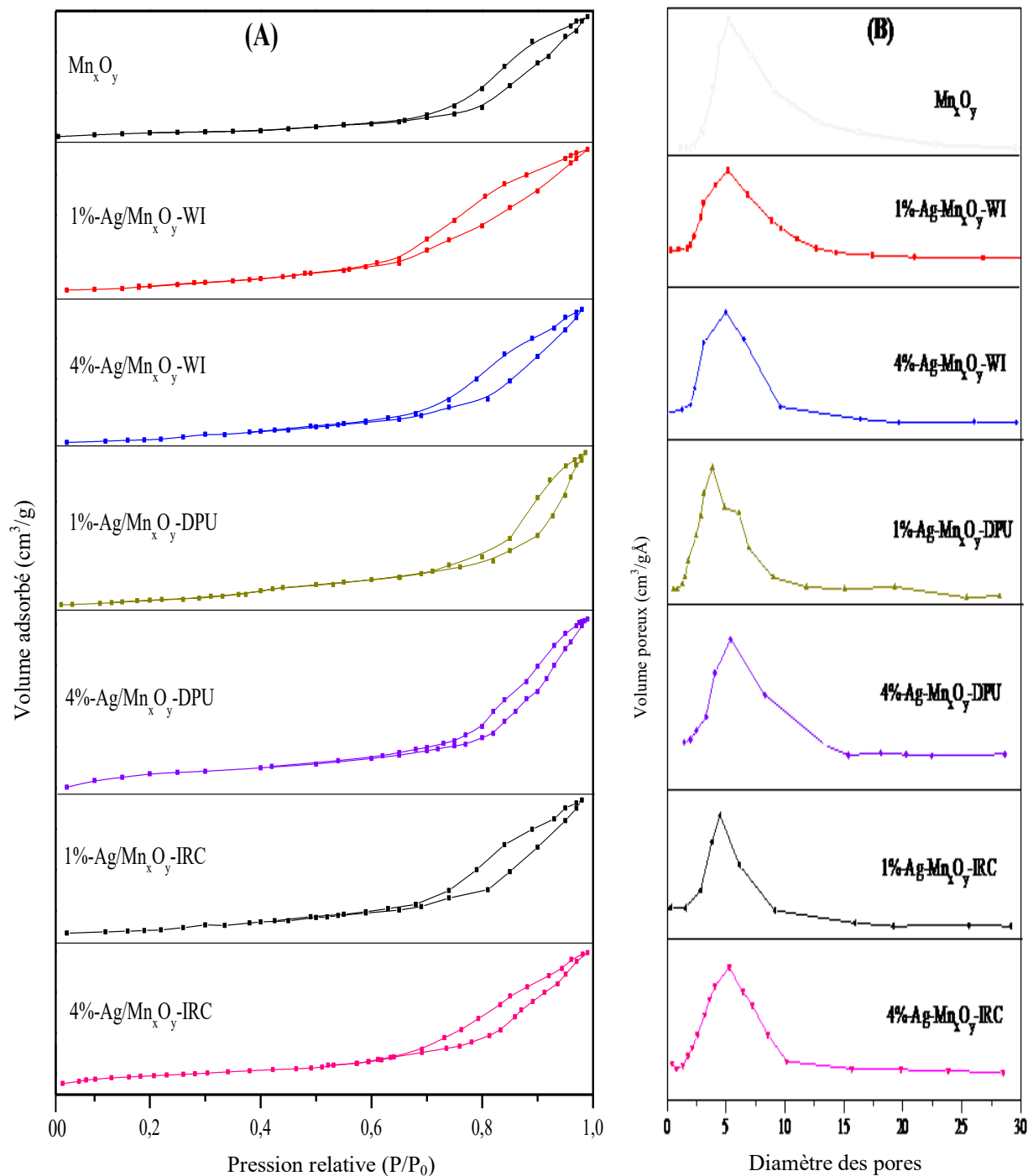


Figure IV.6 : Isothermes d'adsorption-désorption (A) et Courbes de distribution poreuse par la méthode BJH (B) des catalyseurs Mn_xO_y, X%-Ag/Mn_xO_y-WI, X%-Ag/Mn_xO_y-DPU et X%-Ag/Mn_xO_y-IRC.

Tableau IV.1 : Caractérisation des matériaux mésoporeux
 Mn_xO_y , X%-Ag/ Mn_xO_y -WI, X%-Ag/ Mn_xO_y -DPU, X%-Ag/ Mn_xO_y -IRC.

Matériaux	Surface Spécifique (m^2/g)	Volume poreux (cm^3/g)	Diamètre des pores (nm)
Mn_xO_y	104	0,23	4,7
1%-Ag/ Mn_xO_y -WI	130	0,21	3,4
4%-Ag/ Mn_xO_y -WI	85	0,19	4,3
1%-Ag/ Mn_xO_y -DPU	121	0,3	3,7
4 %-Ag/ Mn_xO_y -DPU	91	0,35	5,3
1%-Ag/ Mn_xO_y -IRC	113	0,27	3,9
4%-Ag/ Mn_xO_y -IRC	80	0,15	4,8

III.3. Etude par UV-Visible en réflexion diffuse:

La figure IV.7 montre les spectres UV-Vis en réflexion diffuse de l'oxyde de manganèse mésoporeux Mn_xO_y et de Ag/ Mn_xO_y préparés via trois stratégies de synthèse avec des teneurs de 1% et 4%.

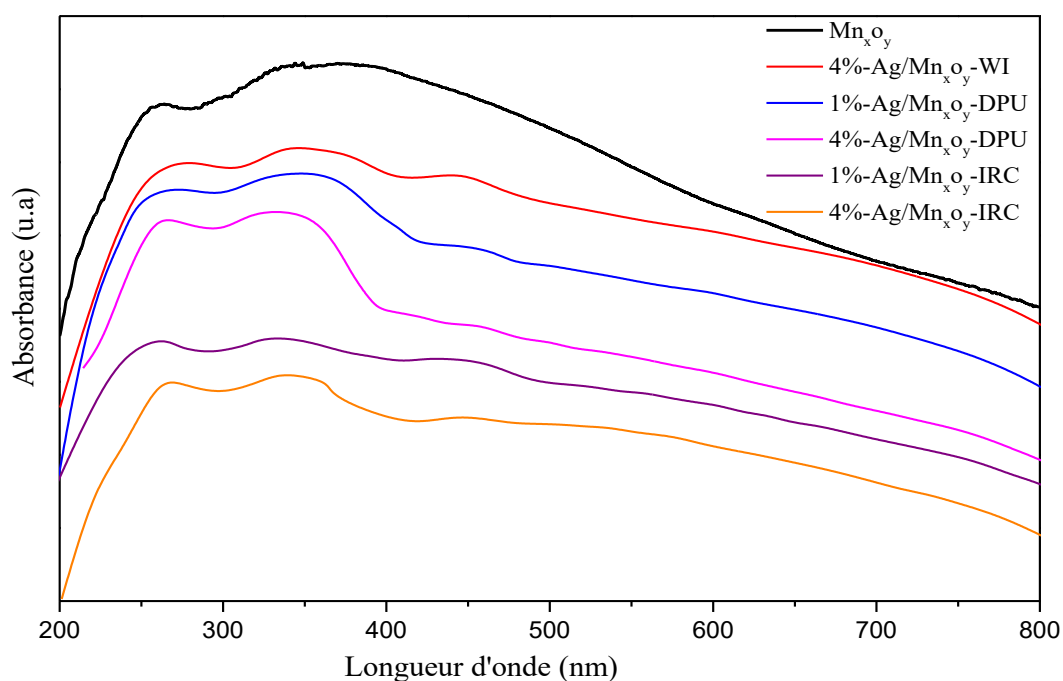


Figure IV.7 : Caractérisation par spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse des catalyseurs Mn_xO_y , X%-Ag/ Mn_xO_y -WI, X%-Ag/ Mn_xO_y -DPU et X%-Ag/ Mn_xO_y -IRC.

La zone spectrale 200 à 600 nm correspond à la structure du support. Après dopage à l'argent on observe que les intensités des bandes d'absorption caractéristiques de l'oxyde de manganèse ont changé ce qui pourrait s'expliquer par l'interaction entre le métal et le support [71]. Il est important de noter que les bandes caractéristiques des espèces d'argent sont également situées dans la zone spectrale 200 à 600 nm [72-78] ; il est donc difficile de distinguer entre les espèces d'argent et de manganèse.

La déconvolution des spectres réalisée à l'aide du logiciel PeakFit (Figure IV.8 (A-E)) montre d'une part qu'après dopage à l'argent et quelle que soit la stratégie de synthèse la présence des bandes caractéristiques de Mn_xO_y ce qui montre la stabilité de ce matériau et d'autre part la présence pour tous les matériaux des bandes d'absorption situées aux alentours de 320-340 nm, 400-450 nm et 620-670 nm ; une bande supplémentaire dans la plage 500-600 nm est observée pour X%-Ag/ Mn_xO_y -DPU et X%-Ag/ Mn_xO_y -IRC et une bande à 715 nm est également observée pour 4% Ag/ Mn_xO_y -IRC.

Les bandes aux alentours de 320-340 nm et 400-450 nm sont attribuées respectivement aux clusters d'argent [73, 79-82] et au phénomène de résonance du plasmon de surface (RPS) des nanoparticules d'Ag [78, 83, 84]. Li et al. [81], Bethke et al. [74] ont attribué la bande à 310-315 nm au film métallique d'Ag.

Les bandes situées dans la région 500-750 nm peuvent être attribuées à la résonance plasmonique de surface des nanoparticules d'Ag de forme non sphérique [85]. Kan et al. [85] ont attribué la bande large d'absorption centrée autour de 700 nm à l'existence de nanotubes d'Ag, la bande de 540-660 nm à des nanocubes d'Ag.

Habituellement, le pic de plasmon de surface des nanoparticules d'argent est observé à 420 nm pour les nanocristaux d'argent purs. Le déplacement vers des nombres d'onde plus élevés est dû à l'effet du support, comme cela a été rapporté par [73, 86]. Qin et al. [83] ont attribué le déplacement de la bande de 430 nm à 453 nm à la diminution des tailles des particules Ag^0 . Il a été trouvé que le changement de la géométrie des nanoparticules d'argent entraîne un déplacement vers des longueurs d'onde plus élevées ou plus faibles selon la taille et l'orientation des nanoparticules Ag [87]. Il est à noter que plusieurs chercheurs ont attribué la bande autour de 280 nm à la présence des nanoclusters $Ag_n^{\delta+}$ [88-91].

Les longueurs d'onde et les attributions des différentes bandes d'absorption des catalyseurs sont regroupées dans le tableau IV.2. Il ressort de ce tableau que les catalyseurs dopés à l'argent contiennent des nanoparticules sphériques et non sphériques et d'après ce qui précède, le déplacement des bandes d'absorption caractéristiques de ces nanoparticules est attribué au changement de la taille des nanoparticules d'argent et/ou au changement de leur géométrie.

Notons également la présence des clusters d'argent dans les catalyseurs et ceci quelle que soit leur stratégie de synthèse.

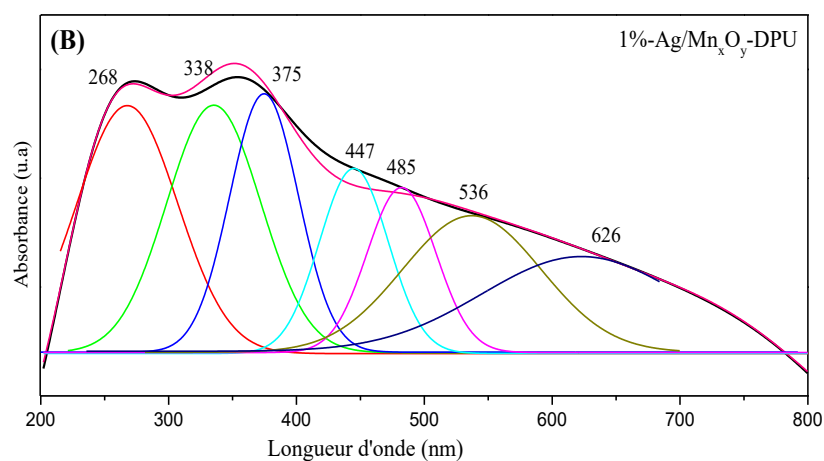
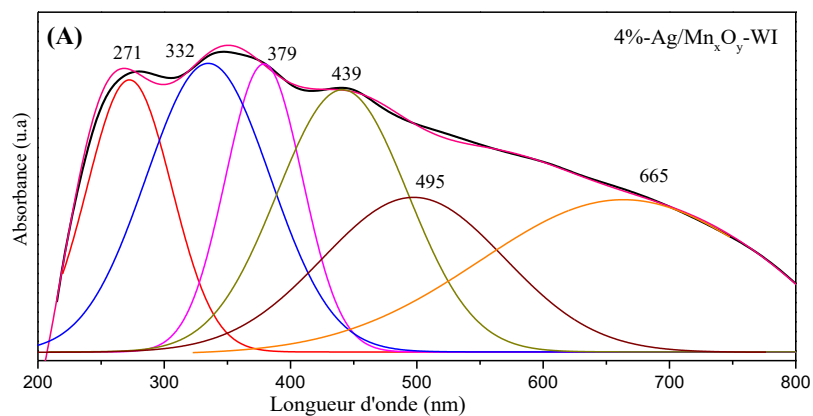
Tableau IV.2 : Position et attribution des bandes d'absorption UV-Vis en RD des catalyseurs: Mn_xO_y , X%-Ag/ Mn_xO_y -WI, X%-Ag/ Mn_xO_y -DPU et X%-Ag/ Mn_xO_y -IRC .

Espèces	Position des bandes d'absorption (λ nm)							
	Mn^{3+}	Ag_n	Mn^{4+}	Ag^0 NPS ^a	Mn^{2+}	Ag^0 NPNS ^b	Ag^0 NPNS ^b	Ag^0 NPNS ^b
Mn_xO_y	270	-	380	-	490	-	-	-
4%-Ag/Mn-WI	271	332	379	439	495	-	665	-
1%-Ag/Mn-DPU	268	338	375	447	485	536	626	-
4%-Ag/Mn-DPU	268	337	382	418	485	562	664	-
1%-Ag/Mn-IRC	265	331	376	430	484	563	653	-
4%-Ag/Mn-IRC	271	329	376	429	481	541	662	715

Ag_n : clusters d'argent

a : nanoparticules d'argent de forme sphérique

b : nanoparticules d'argent de forme non-sphérique.



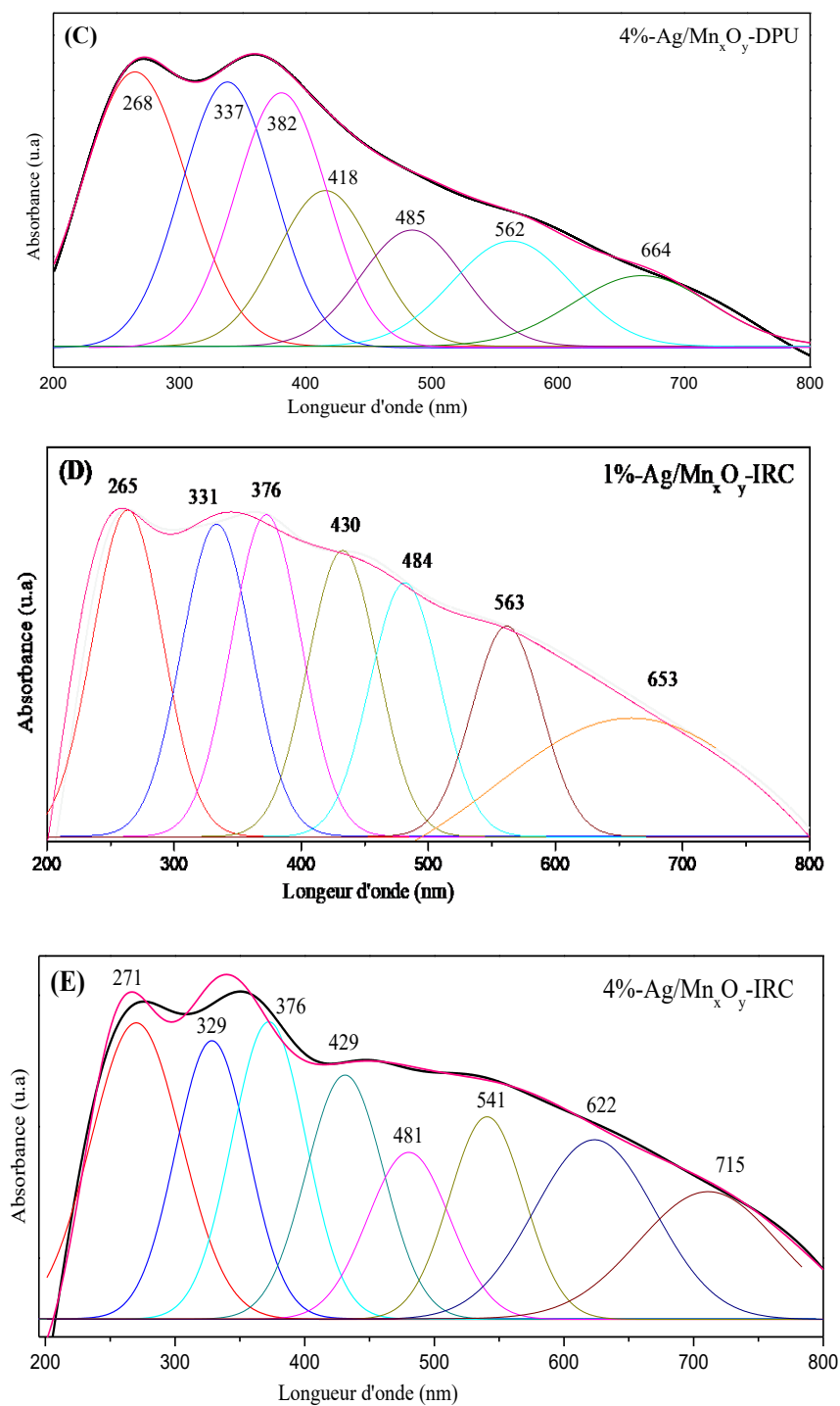


Figure IV.8 : Déconvolution des spectres UV-Vis en RD des catalyseurs:
4%-Ag/Mn_xO_y-WI, 1%-Ag/Mn_xO_y-DPU, 4%-Ag/Mn_xO_y-DPU, 1%-Ag/Mn_xO_y-IRC
et 4%-Ag/Mn_xO_y-IRC.

IV. Caractérisation des catalyseurs à base d'argent supporté sur SBA-15 :

IV.1. Etude par diffraction des rayons X :

Les diffractogrammes des matériaux 4%Ag supportés sur SBA-15 préparés via les méthodes (WI), (DPU) et (IRC) (figure IV.9) montrent seulement l'anneau de diffusion caractéristique de la nature amorphe de la SBA-15 pour les catalyseurs 4%-Ag/SBA-15-DPU, 4%-Ag/SBA-15-WI tandis que pour le catalyseur 4%-Ag/SBA-15-IRC, quatre pics de diffraction d'Ag métallique peuvent être observés à $2\theta = 37,43^\circ$; $43,75^\circ$; 64° ; $76,81^\circ$ correspondant respectivement aux raies de diffraction (111), (200), (220), et (311) qui peuvent être indexées comme la phase cubique à faces centrées de Ag métallique (JCPDS 65-2871) [62].

Rappelons que pour les catalyseurs supportés sur Mn_xO_y , les raies caractéristiques de l'argent sont visibles pour les catalyseurs à 4% Ag et sont absentes pour ceux à 1%Ag et ceci quelle que soit la stratégie de synthèse. Ces résultats pourraient être attribués à une dispersion plus élevée des particules d'Ag dans les catalyseurs à 1%Ag supporté sur l'oxyde de manganèse mésoporeux ainsi que dans les catalyseurs 4%-Ag/SBA-15-DPU et 4%-Ag/SBA-15-WI comparativement aux catalyseurs à 4%-Ag/ Mn_xO_y et 4%-Ag/SBA-15-IRC. Une caractérisation par microscopie électronique est indispensable pour confirmer ce résultat.

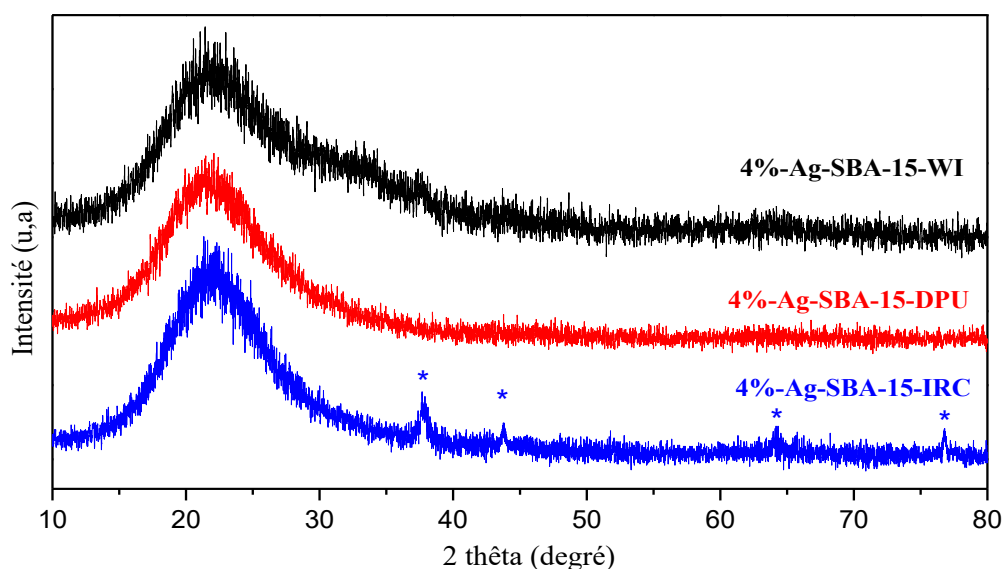


Figure IV.9 : Caractérisation par diffraction des rayons X des catalyseurs 4%-Ag/SBA-15-WI, 4%-Ag/SBA-15-DPU et 4%-Ag/SBA-15-IRC.

IV.2.2. Etude par adsorption-désorption d'azote :

La figure IV.10 montre les isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et la distribution de la taille des pores (B) des catalyseurs Ag/SBA-15; les paramètres texturaux sont reportés dans le tableau IV.2.

Les isothermes des échantillons Ag/SBA-15 présentent également des isothermes de type IV caractéristiques des matériaux mésoporeux ce qui montre que la structure mésoporeuse de la SBA-15 est préservée et ceci quel que soit le pourcentage massique en Ag utilisé et la stratégie de synthèse.

Notons que les sauts de condensation capillaire pour les matériaux Ag-SBA-15 ne sont pas aussi prononcés que pour la SBA-15 indiquant des tailles de pores moins homogènes [60, 61]; les distributions poreuses (Figure IV.10 (B)) le confirment, elles sont plus larges que celle de la SBA-15. D'autre part, le saut de condensation capillaire se déplace vers une pression relative plus basse quand on passe du matériau SBA-15 aux matériaux Ag-SBA-15 indiquant que le diamètre poreux diminue (tableau IV.2).

Le tableau IV.3 montre que les surfaces spécifiques et les volumes poreux des catalyseurs après dopage à l'argent diminuent de façon beaucoup plus importante que pour les catalyseurs Ag/Mn_xO_y; cette diminution est encore plus marquée pour le catalyseur 4%-Ag/SBA-15-IRC. Cette diminution importante peut s'expliquer d'une part par le blocage partiel des pores par les particules d'argent les rendant partiellement inaccessibles à l'adsorption d'azote [92] et d'autre part par une perte partielle de l'ordre à longue distance de la SBA-15. Par ailleurs, les isothermes des matériaux Ag/SBA-15 montrent l'apparition d'un plateau après le saut de condensation capillaire dans les mésopores, aucune augmentation du volume adsorbé n'est observée à des pressions relatives plus élevées excluant la présence d'une porosité secondaire ou interparticulaire.

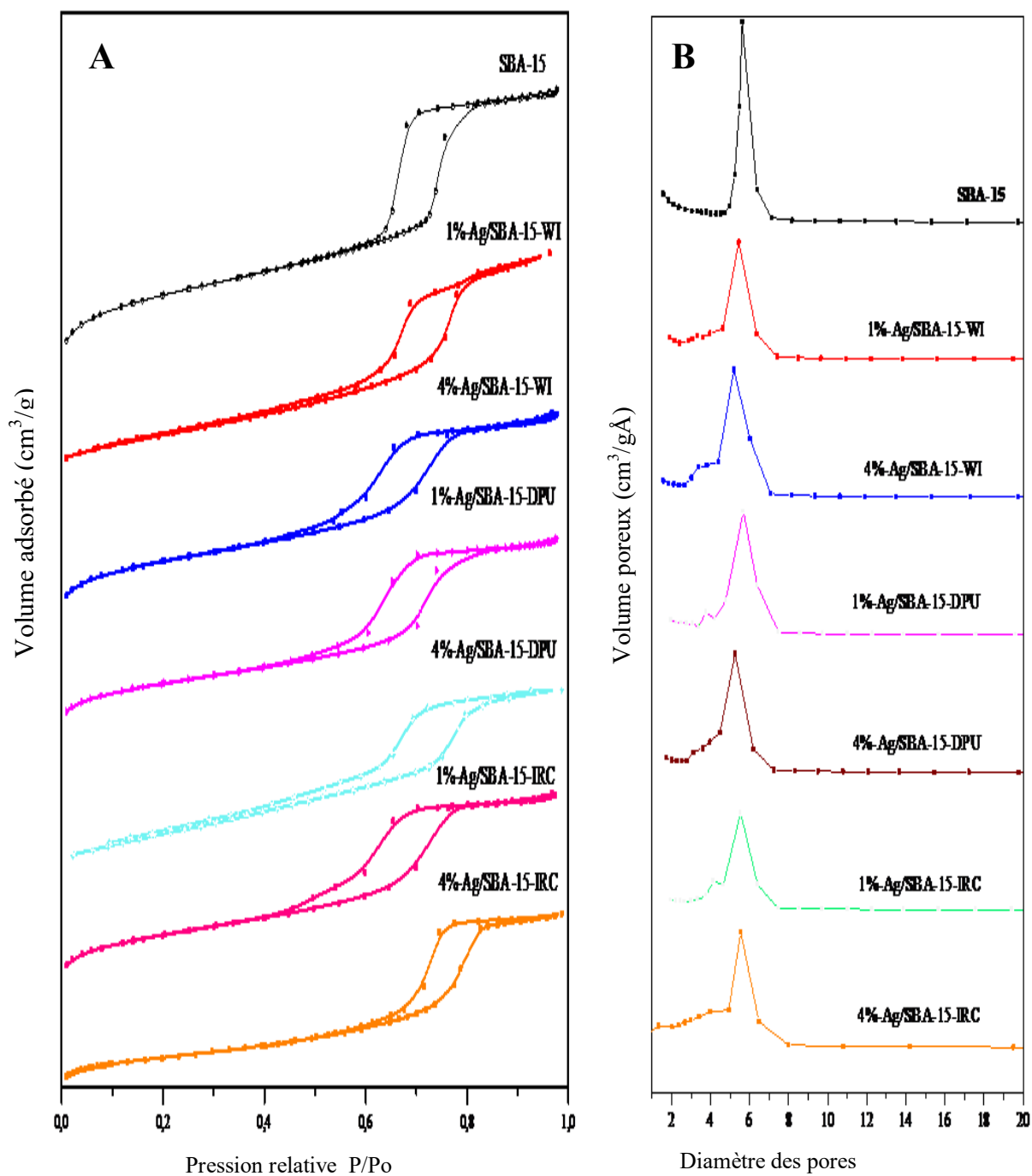


Figure IV.10 : Isothermes d'adsorption-désorption (A) et courbes de distribution poreuse par la méthode BJH (B) des catalyseurs SBA-15, X%-Ag/SBA-15-WI, X%- Ag/SBA-15-DPU et X%-Ag/SBA-15- IRC.

Tableau IV.3 : Caractéristiques texturales des matériaux mésoporeux SBA-15, X%-Ag/SBA-15-WI, X%-Ag/SBA-15-DPU, X%-Ag/SBA-15-IRC.

Matériau	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Diamètre des pores (nm)
SBA-15	841	1,13	5,80
1%-Ag/SBA-15-WI	537	0,79	5,45
4%-Ag/SBA-15-WI	419	0,63	5,13
1%-Ag/SBA-15-DPU	594	0,87	5,61
4%-Ag/SBA-15-DPU	433	0,53	5,24
1%-Ag/SBA-15-IRC	596	0,84	5,33
4%-Ag/SBA-15-IRC	355	0,53	5,51

IV.2.3. Etude par UV-Visible en réflexion diffuse :

La figure IV.11 montre les spectres UV-Vis en réflexion diffuse des matériaux Ag/SBA-15 préparés via trois stratégies de synthèse (WI, DPU, IRC) avec des teneurs en argent de 1 et 4%.

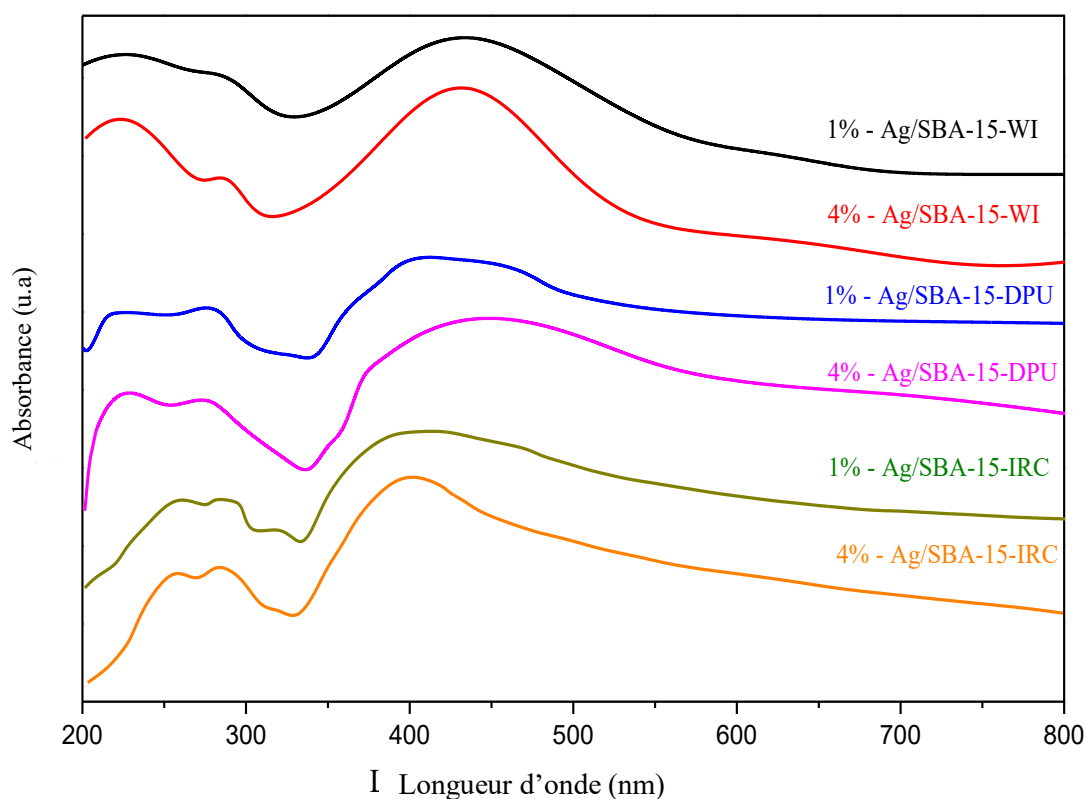


Figure IV.11 : Caractérisation par spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse des catalyseurs SBA-15, X%-Ag/SBA-15-WI, X%-Ag/SBA-15-DPU et X%-Ag/SBA-15-IRC.

Les spectres UV-Vis des matériaux X%-Ag/SBA-15 présentent deux bandes de faible intensité à 220 nm et 280 nm, et une large bande qui s'étale de 320 nm environ à 750 nm. D'après Nidya et al. [93] cette large bande est due à une large distribution de la taille des particules métalliques. La déconvolution des spectres (figure IV.12 (A-F)) montre d'autres bandes. La bande d'absorption autour de 220 nm est attribuée à la transition $4d^{10} \rightarrow 4d^9 5s^1$ des ions Ag^+ hautement dispersés sur le support [31, 88, 89, 91, 94-96]. La bande à environ 280 nm est affectée à la présence de clusters d'argent $Ag_n^{\delta+}$ [90]; notons que l'analyse DRX a révélé la présence de l'argent métallique que pour le matériaux 4%-Ag/SBA-15-IRC ce qui indique que dans les autres matériaux ils sont mieux dispersés (en dessous de la limite de détection par DRX) [83, 88-91, 95].

La bande autour de 350 nm est attribuée à la présence de clusters d'argent de taille plus importante que celle des clusters caractérisés par la bande à 280 nm [97]. La large bande autour de 430 nm est attribuée à la résonance plasmonique de surface de nanoparticules d'argent métallique hautement dispersées [83, 88-90, 94-96, 98].

Les bandes qui sont dans la plage 450-700 nm peuvent être attribuées au phénomène de résonance de plasmon longitudinale due à des agrégats métalliques [85, 87, 99] ou à la présence des nanoparticules d'Argent métallique de forme non sphérique [85, 87, 93]. L'apparition des bandes longitudinale implique que les nanoparticules d'argent forment des agrégats anisotropes [83].

Le tableau IV.4 récapitule les différentes bandes observées pour les matériaux X%-Ag/SBA-15 et les espèces d'argent caractérisées par ces bandes.

Tableau IV.4 : Position et attribution des bandes d'absorption UV-Vis en RD des catalyseurs: X%-Ag/SBA-15-WI, X%-Ag/SBA-15-DPU, X%-Ag/SBA-15-IRC.

Catalyseur	Position des bandes d'absorption (λ nm)								
	Ag^+	$Ag_n^{\delta+}$		Ag_n		Ag^0 NPS ^a	Ag^0 NPNS ^b		
1%-Ag/SBA-15-WI	222	-	287	356	-	438	510	611	-
4%-Ag/SBA-15-WI	223	-	286	352	-	425	485	622	-
1%- Ag/SBA-15-DPU	224	-	279	361	390	451	505	-	730
4%- Ag/SBA-15-DPU	225	-	274	-	385	450	517	621	755
1%-Ag/SBA-15- IRC	-	259	287	320	-	405	504	644	-
4%-Ag/SBA-15- IRC	-	258	289	320	-	403	560	660	-

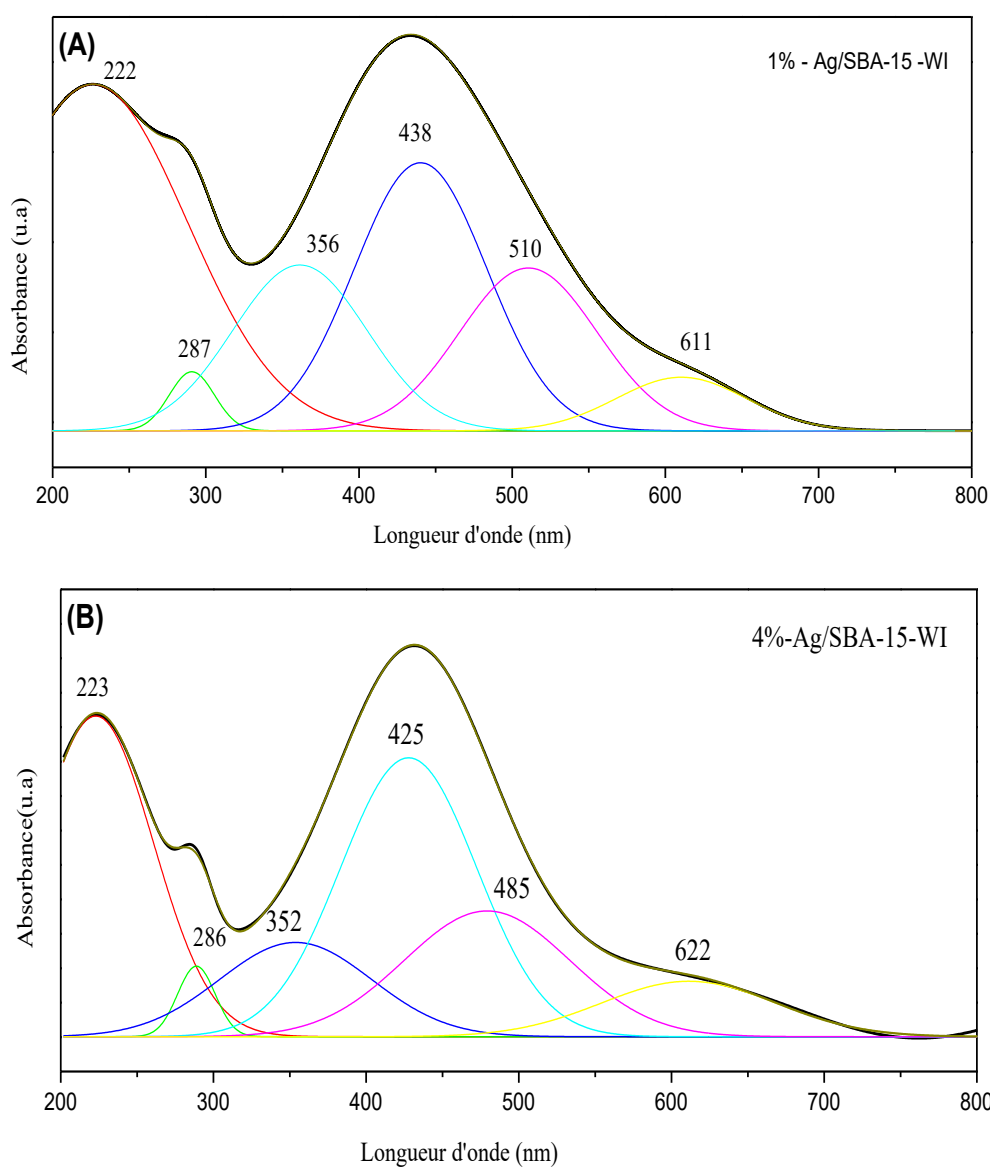
Ag_n : clusters d'argent

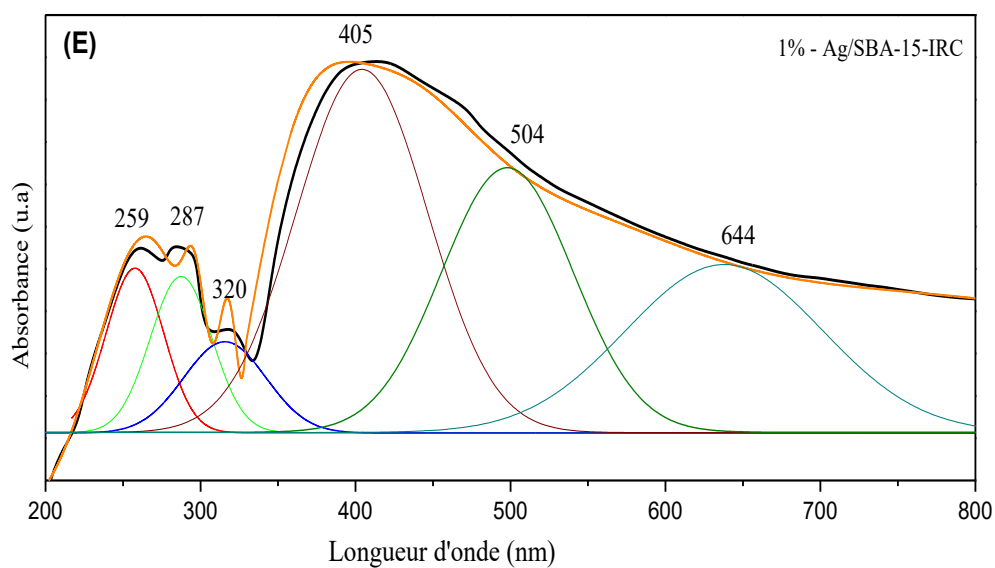
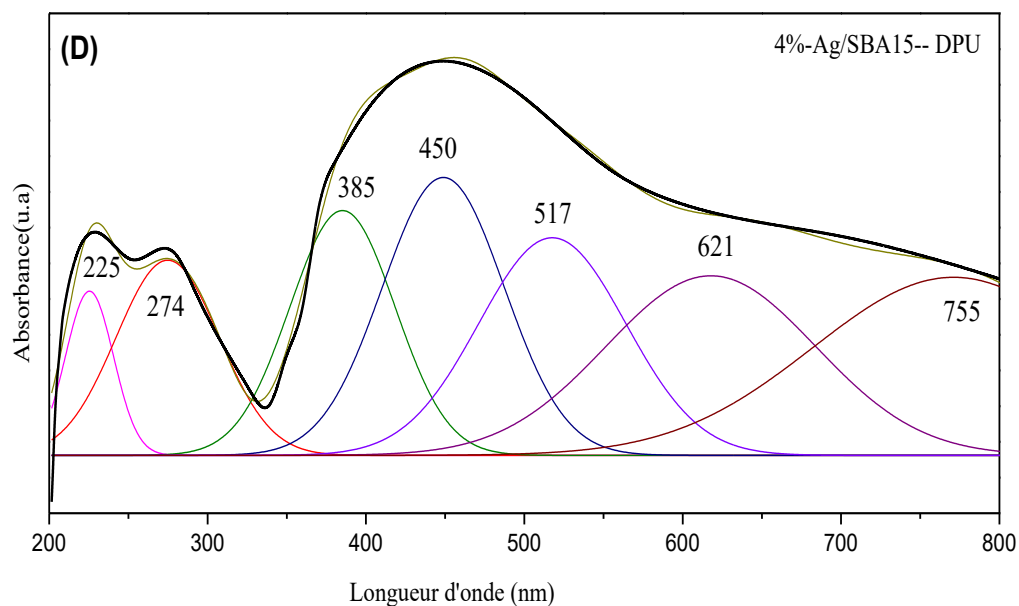
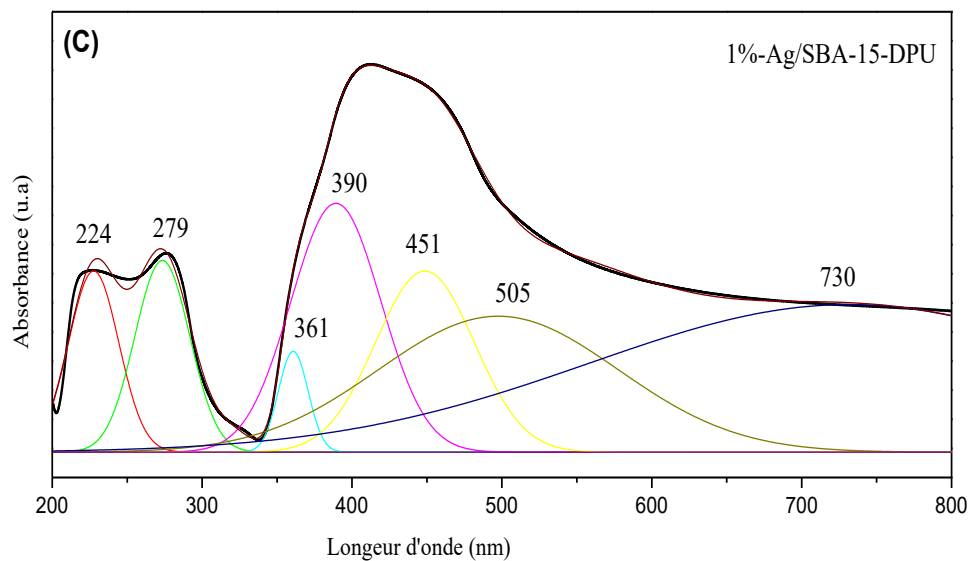
a : nanoparticules d'argent de forme sphérique

b : nanoparticules d'argent de forme non-sphérique

Le tableau IV.4 montre que quelle que soit la teneur en Ag, les catalyseurs X%-Ag/SBA-15-WI et X%-Ag/SBA-15-DPU contiennent des espèces Ag^+ hautement dispersées; ces espèces sont absentes dans les catalyseurs X%-Ag/SBA-15-IRC et ceci quelle que soit la teneur en Ag.

Il ressort également de ce tableau que les catalyseurs dopés à l'argent contiennent des nanoparticules sphériques et non sphériques, le déplacement des bandes d'absorption caractéristiques de ces nanoparticules comme nous l'avons mentionné précédemment est attribué au changement de la taille des nanoparticules d'argent et/ou au changement de leur géométrie. Notons également la présence des clusters d'argent cationique $\text{Ag}_n^{\delta+}$ et neutre Ag_n dans les catalyseurs et ceci quelle que soit leur stratégie de synthèse.





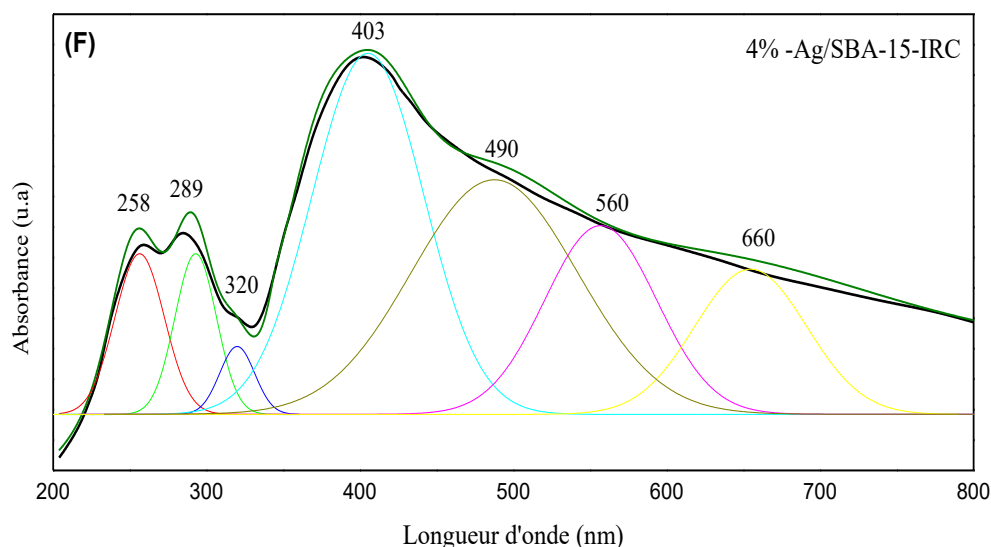


Figure IV.12 : Déconvolution des spectres UV-Vis en RD des catalyseurs: X%-Ag/SBA-15-WI, X%-Ag/SBA-15-DPU, X%-Ag/Mn-IRC (X : 1 et 4%).

Conclusion :

A l'aide de différentes techniques (DRX, adsorption d'azote, RTP et UV-Vis en RD) nous avons étudié l'évolution structurale et texturale de l'oxyde de manganèse mésoporeux Mn_xO_y et de la silice mésoporeuse SBA-15 après dopage à l'argent en fonction de la stratégie de synthèse (WI, DPU et IRC) et de la teneur en Ag.

Les résultats obtenus ont montré que :

- La synthèse de l'oxyde de manganèse par nanomoulage en utilisant la SBA-15 comme agent structurant conduit à un matériau mésoporeux moins bien ordonné que la SBA-15 et de surface spécifique bien inférieure; Il faut cependant noter que l'intérêt pratique de ce type de matériau réside dans le fait que la charpente mésoporeuse en fait un catalyseur autosupporté et donc nul besoin d'un support additionnel et par conséquent les propriétés catalytiques ne seront pas réduites.
- La structure mésoporeuse de Mn_xO_y et de la SBA-15 est maintenue après introduction de l'Ag et après calcination et ceci quels que soient la stratégie de synthèse et le pourcentage massique en argent utilisé.
- Les surfaces spécifiques et les volumes poreux des catalyseurs après dopage à l'argent de la SBA-15 diminuent de façon beaucoup plus importante que pour les catalyseurs Ag/ Mn_xO_y ; cette diminution est encore plus marquée pour le catalyseur 4%-Ag/SBA-15-IRC. Cette diminution importante pourrait être attribuée au blocage partiel des pores

par les particules d'argent et à une perte partielle de l'ordre à longue distance de la SBA-15.

- Les dispersions des particules d'Ag dans les catalyseurs à 1% Ag supporté sur l'oxyde de manganèse mésoporeux et dans les catalyseurs 4%-Ag/SBA-15-DPU et 4%-Ag/SBA-15-WI sont plus élevées que celles des catalyseurs à 4%Ag-/Mn_xO_y-mes, 4%-Ag/SBA-15-IRC. Une caractérisation par microscopie électronique est indispensable pour confirmer ce résultat.
- Les catalyseurs dopés à l'argent quel que soit le support utilisé contiennent des clusters d'argent, et des nanoparticules sphériques et non sphériques et dont la taille et la géométrie dépendent de la teneur en Ag et de la stratégie de synthèse. Outre ces espèces, quelle que soit la teneur en Ag, les catalyseurs X%-Ag/SBA-15-WI et X%-Ag/SBA-15-DPU contiennent des espèces Ag⁺ hautement dispersées. Notons également la présence des clusters d'argent cationique Ag_n^{δ+} dans les catalyseurs à base d'argent supporté sur SBA-15 et ceci quelle que soit leur stratégie de synthèse.

Références bibliographique:

- [1] W.N. Li, J. Yuan, S. Gomez-Mower, S. Sithambaram, S.L. Suib, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 3066-3070.
- [2] C.H. Kuo, I.M. Mosa, A.S. Poyraz, S. Biswas, E.M. Abdelhamid, W. Song, Z. Luo, S.Y. Chen, J.F. Rusling, J. He, *American Chemical Society Catalysis* 5 (2015) 1693-1699.
- [3] T.Z. Ren, Z.Y. Yuan, W. Hu, X. Zou, *Microporous and Mesoporous Materials* 112 (2008) 467-473.
- [4] W. Tang, X. Wu, D. Li, Z. Wang, G. Liu, H. Liu, Y. Chen, *Journal of Materials Chemistry A* 2 (2014) 2544-2554.
- [5] P.K. Nayak, N. Munichandraiah, *Microporous and Mesoporous Materials* 143 (2011) 206-214.
- [6] P. Zhang, Y. Zhan, B. Cai, C. Hao, J. Wang, C. Liu, Z. Meng, Z. Yin, Q. Chen, *Nano Research* 3 (2010) 235-243.
- [7] V. Escax, M. Impéror-Clerc, D. Bazin, A. Davidson, *Comptes Rendus Chimie* 8 (2005) 663-677.
- [8] S. Zhu, Z. Zhou, D. Zhang, H. Wang, *Microporous and Mesoporous Materials* 95 (2006) 257-264.
- [9] H. Chen, X. Dong, J. Shi, J. Zhao, Z. Hua, J. Gao, M. Ruan, D. Yan, *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007) 855-860.
- [10] S. Sun, W. Wang, M. Shang, J. Ren, L. Zhang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 320 (2010) 72-78.
- [11] G. Kim, J.M. Kim, C.H. Lee, J. Han, B.H. Jeong, J.K. Jeon, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 16 (2016) 9153-9159.
- [12] M.J. Jeon, S.H. Park, J.M. Kim, J.K. Jeon, S.C. Kim, D.H. Kim, Y.K. Park, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 14 (2014) 2527-2531.
- [13] Y. Ren, P.G. Bruce, Z. Ma, *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 9312-9318.
- [14] X.F. Guo, G.J. Kim, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 32 (2011) 186-190.
- [15] J. Chen, X. Tang, J. Liu, E. Zhan, J. Li, X. Huang, W. Shen, *Chemistry of materials* 19 (2007) 4292-4299.
- [16] G.D. Yadav, P.A. Chandan, D.P. Tekale, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51 (2011) 1549-1562.
- [17] G.D. Yadav, R.K. Mewada, *Chemical Engineering Research and Design* 90 (2012) 86-97.
- [18] Q. Feng, H. Kanoh, K. Ooi, *Journal of Materials Chemistry* 9 (1999) 319-333.
- [19] G.D. Yadav, R.K. Mewada, *Catalysis today* 198 (2012) 330-337.

- [20] G.D. Yadav, A.R. Yadav, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 380 (2013) 70-77.
- [21] S. Adil, M. Assal, M. Khan, A. Al-Warthan, M.R.H. Siddiqui, *Oxidation Communications* 36 (2013) 778-791.
- [22] S.S. Acharyya, S. Ghosh, S.K. Sharma, R. Bal, *New Journal of Chemistry* 40 (2016) 3812-3820.
- [23] M. Saeed, A. Ahmad, R. Boddula, A. ul Haq, A. Azhar, *Environmental Chemistry Letters* 16 (2018) 287-294.
- [24] R. Lin, W.P. Liu, Y.J. Zhong, M.F. Luo, *Applied Catalysis A: General* 220 (2001) 165-171.
- [25] H. Rongrong, Y. CHENG, X. Lanying, W. Dezheng, *Chinese Journal of Catalysis* 28 (2007) 463-468.
- [26] R. Hu, C. Yan, L. Xie, Y. Cheng, D. Wang, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 64-71.
- [27] R. Kunkalekar, A. Salker, *Catalysis Communications* 12 (2010) 193-196.
- [28] H. Wang, G. Xie, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 215 (2001) 1151-1164.
- [29] B. Bai, Q. Qiao, H. Arandiyani, J. Li, J. Hao, *Environmental science & technology* 50 (2016) 2635-2640.
- [30] J. Deng, S. He, S. Xie, H. Yang, Y. Liu, G. Guo, H. Dai, *Environmental science & technology* 49 (2015) 11089-11095.
- [31] Z. Qu, Y. Bu, Y. Qin, Y. Wang, Q. Fu, *Applied Catalysis B: Environmental* 132 (2013) 353-362.
- [32] H. Chaker, *Thèse de doctorat, Université de Tlemcen Algérie* (2016).
- [33] S. Benaissa, *Thèse de doctorat, Université de Tlemcen Algérie* (2017).
- [34] V. Mathew, J. Lim, J. Kang, J. Gim, A.K. Rai, J. Kim, *Electrochemistry Communications* 13 (2011) 730-733.
- [35] P.K. Nayak, N. Munichandraiah, *Journal of Solid State Electrochemistry* 16 (2012) 2739-2749.
- [36] Z. Huang, M. Zhang, J. Cheng, Y. Gong, X. Li, B. Chi, J. Pu, L. Jian, *Journal of Alloys and Compounds* 626 (2015) 173-179.
- [37] N. Guilhaume, B. Bassou, G. Bergeret, D. Bianchi, F. Bosselet, A. Desmartin-Chomel, B. Jouguet, C. Mirodatos, *Applied Catalysis B: Environmental* 119 (2012) 287-296.
- [38] G.A. Pawloski, *U.S. Patent* (1986) 1-5.
- [39] A. Jha, T. Chandole, R. Pandya, H.S. Roh, C.V. Rode, *Royal Society of Chemistry Advances* 4 (2014) 19450-19455.

- [40] S.H. Ryu, S.G. Hwang, S.R. Yun, K.K. Cho, K.W. Kim, K.S. Ryu, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 32 (2011) 2683-2688
- [41] T. De Bruijn, G. De Ruiter, W. De Jong, *Heats of reaction Thermochimica Acta* 45 (1981) 279-292.
- [42] P. Gallagher, F. Schrey, B. Prescott, *Thermochimica Acta* 2 (1971) 405-412.
- [43] B. Małecka, A. Łącz, E. Drożdż, A. Małecki, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 119 (2015) 1053-1061.
- [44] L. Cheng, Y. Men, J. Wang, H. Wang, W. An, Y. Wang, Z. Duan, J. Liu, *Applied Catalysis B: Environmental* 204 (2017) 374-384.
- [45] F. Wang, H. Dai, J. Deng, G. Bai, K. Ji, Y. Liu, *Environmental Science & Technology* 46 (2012) 4034-4041.
- [46] J. Pike, J. Hanson, L. Zhang, S.W. Chan, *Chemistry of Materials* 19 (2007) 5609-5616.
- [47] M. Piumetti, D. Fino, N. Russo, *Applied Catalysis B: Environmental* 163 (2015) 277-287.
- [48] Y.X. Miao, L.H. Ren, L. Shi, W.C. Li, *The Royal Society of Chemistry : Advances* 5 (2015) 62732-62738.
- [49] J. Jia, P. Zhang, L. Chen, *Catalysis Science & Technology* 6 (2016) 5841-5847.
- [50] L.C. Wang, X.S. Huang, Q. Liu, Y.M. Liu, Y. Cao, H.Y. He, K.N. Fan, J.H. Zhuang, *Journal of Catalysis* 259 (2008) 66-74.
- [51] Y.H. Lee, J.H. Park, C.H. Shin, *Catalysis Today* 265 (2016) 7-13.
- [52] A. Khan, H. Wang, Y. Liu, A. Jawad, J. Iftikhar, Z. Liao, T. Wang, Z. Chen, *Journal of Materials Chemistry A* 6 (2018) 1590-1600.
- [53] Y. Ye, F. Shen, H. Wang, R. Chen, *Journal of Chemical Sciences* 129 (2017) 765-774.
- [54] K. Parida, S.S. Dash, S. Singha, *Applied Catalysis A: General* 351 (2008) 59-67.
- [55] L. Lamaita, M.A. Peluso, J.E. Sambeth, H. Thomas, G. Mineli, P. Porta, *Catalysis today* 107 (2005) 133-138.
- [56] R. Maheswari, R. Anand, G. Imran, *Journal of Porous Materials* 19 (2012) 283-288.
- [57] K.S. Sing, *Pure and Applied Chemistry* 57 (1985) 603-619.
- [58] Z. Bailiche, L. Chérif-Aouali, R. Cousin, S. Royer, B. Bengueddach, S. Pronier, S. Siffert, *International Journal of Chemistry* 34 (2013) 1131-1137.
- [59] S. Benaissa, L. Chérif-Aouali, S. Siffert, A. Aboukais, R. Cousin, A. Bengueddach, *Nano* 10 (2015) 1550043-1550053.
- [60] A.H. Lu, W.C. Li, W. Schmidt, F. Schüth, *Microporous and Mesoporous Materials* 80 (2005) 117-128.

- [61] S. Vetrivel, Y.C. Lin, C.J. Pan, M.Y. Cheng, B.J. Hwang, *Journal of the Chinese Institute of Engineers* 33 (2010) 99-103.
- [62] G. Zhang, L. Zheng, M. Zhang, S. Guo, Z.-H. Liu, Z. Yang, Z. Wang, *Energy & Fuels* 26 (2011) 618-623.
- [63] Z. Qu, S. Shen, D. Chen, Y. Wang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 356 (2012) 171-177.
- [64] L. Ma, X. Guo, L. Xiang, *Chinese Journal of Catalysis* 35 (2014) 108-119.
- [65] J.W. Kwon, S.H. Yoon, S.S. Lee, K.W. Seo, I.W. Shim, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 26 (2005) 837-840.
- [66] J. Walker, F.J. Hambly, *Journal of the Chemical Society* 67 (1895) 746-767.
- [67] N. Yedukondalu, G. Vaitheeswaran, *Journal of Chemical Physics* 140 (2014) 224705-11.
- [68] D.A. Jackson, A.P. Dicks, *Journal of Chemical Education* 89 (2012) 1267-1273.
- [69] R. Nain, R.P. Chauhan, *Asian Journal of Chemistry* 21 (2009) 113-116.
- [70] S.I. Mogal, V.G. Gandhi, M. Mishra, S. Tripathi, T. Shripathi, P.A. Joshi, D.O. Shah, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (2014) 5749-5758.
- [71] S. Eustis, M.A. El-Sayed, *Chemical Society Reviews* 35 (2006) 209-217.
- [72] P. More, D. Nguyen, M. Dongare, S. Umbarkar, N. Nuns, J.S. Girardon, C. Dujardin, C. Lancelot, A. Mamede, P. Granger, *Applied Catalysis B: Environmental* 162 (2015) 11-20.
- [73] Z. Qu, F. Yu, X. Zhang, Y. Wang, J. Gao, *Chemical Engineering Journal* 229 (2013) 522-532.
- [74] K. Bethke, H.H. Kung, *Journal of Catalysis* 172 (1997) 93-102.
- [75] X. Jing, H. Wang, H. Chen, J. Huang, Q. Li, D. Sun, *Royal Society of Chemistry Advances* 4 (2014) 27597-27603.
- [76] J. Zhang, Y. Li, Y. Zhang, M. Chen, L. Wang, C. Zhang, H. He, *Scientific Reports* 5 (2015) 12950-10.
- [77] L. Chen, D. Ma, B. Pietruszka, X. Bao, *Journal of Natural Gas Chemistry* 15 (2006) 181-190.
- [78] T. Kharlamova, G. Mamontov, M. Salaev, V. Zaikovskii, G. Popova, V. Sobolev, A. Knyazev, O. Vodyankina, *Applied Catalysis A: General* 467 (2013) 519-529.
- [79] C. Shi, M. Cheng, Z. Qu, X. Bao, *Applied Catalysis B: Environmental* 51 (2004) 171-181.
- [80] K. Shimizu, A. Satsuma, *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 2259-2264.
- [81] Z. Li, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Journal of Catalysis* 182 (1999) 313-327.
- [82] K. Shimizu, J. Shibata, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Hattori, *Applied Catalysis B: Environmental* 30 (2001) 151-162.

- [83] Y. Qin, Z. Qu, C. Dong, N. Huang, *Chinese Journal of Catalysis* 38 (2017) 1603-1612.
- [84] W. Zhu, Y. Han, L. An, *Microporous and Mesoporous Materials* 80 (2005) 221-226.
- [85] C.X. Kan, J.J. Zhu, X.G. Zhu, *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (2008) 155304-9.
- [86] Y. Chen, S. Liu, L. Yu, Q. Liu, Y. Wang, L. Dong, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 11304-11311.
- [87] D.S. Likius, U. Veikko, R. Ateeq, *Pure and Applied Chemical Sciences* 6 (2018) 1- 2.
- [88] D. Chen, Z. Qu, S. Shen, X. Li, Y. Shi, Y. Wang, Q. Fu, J. Wu, *Catalysis Today* 175 (2011) 338-345.
- [89] D. Chen, Z. Qu, W. Zhang, X.Li, Q. Zhao, Y.Shi, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 379 (2011) 136-142.
- [90] J. Czaplinska, I. Sobczak, M. Ziolk, *Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014) 12796-12810.
- [91] L. Zhang, C. Zhang, H. He, *Journal of Catalysis* 261 (2009) 101-109.
- [92] J. Zheng, H. Lin, X. Zheng, X. Duan, Y. Yuan, *Catalysis Communications* 40 (2013) 129-133.
- [93] M. Nidya, M. Umadevi, B.J. Rajkumar, *Journal of Experimental Nanoscience* 10 (2015) 167-180.
- [94] Á. Szegedi, M. Popova, J. Valyon, A. Guarnaccio, A. De Stefanis, A. De Bonis, S. Orlando, M. Sansone, R. Teghil, A. Santagata, *Applied Physics A* 117 (2014) 55-62.
- [95] A. Yin, C. Wen, W.-L. Dai, K. Fan, *Applied Catalysis B: Environmental* 108 (2011) 90-99.
- [96] X. Zhang, Z. Qu, F. Yu, Y. Wang, X. Zhang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 370 (2013) 160-166.
- [97] K. Sato, T. Yoshinari, Y. Kintaichi, M. Haneda, H. Hamada, *Applied Catalysis B: Environmental*, 44 (2003) 67-78.
- [98] G. Corro, E. Vidal, S. Cebada, U. Pal, F. Bañuelos, D. Vargas, E. Guilleminot, *Applied Catalysis B: Environmental* 216 (2017) 1-10.
- [99] S.S. Bayram, K. Lindfors, A.S. Blum, *Beilstein Journal of Nanotechnology* 7 (2016) 1219-1228.

Chapitre V

Oxydation du cyclohexane en phase liquide sur les catalyseurs nanostructurés

I. Introduction :

L'oxydation sélective des hydrocarbures sur des catalyseurs hétérogènes revêt une importance croissante dans l'industrie chimique moderne [1]. Parmi ces réactions, l'oxydation du cyclohexane revêt un intérêt particulier. Les produits d'oxydation du cyclohexane, le cyclohexanol et la cyclohexanone, sont des intermédiaires importants dans la production de l'acide adipique et du caprolactame qui sont les principaux précurseurs de la fabrication des polymères du nylon 6 et du nylon 6,6. La cyclohexanone est également utilisée comme réactif de départ pour la synthèse des insecticides, des herbicides et des produits pharmaceutiques [2-5].

Le principal système catalytique actuellement utilisé pour l'oxydation du cyclohexane à l'échelle industrielle est effectué sur des catalyseurs homogènes à base de sels de cobalt à une température supérieure à 150°C et une pression de 1-2 MPa avec une conversion inférieure à 10% et une sélectivité de 70-85% en cyclohexanone et cyclohexanol [6]. Cependant ce procédé présente certains inconvénients tels que son coût élevé, une faible conversion, des conditions sévères de la réaction, une séparation difficile du catalyseur et des produits et une pollution de l'environnement par les rejets; afin d'y remédier différents groupes de recherche se sont focalisés sur le développement de catalyseurs hétérogènes à base de métaux de transition fonctionnant sous des conditions modérées et utilisant des oxydants respectueux de l'environnement tels que l'oxygène moléculaire et les peroxydes [7-15].

La silicalite au titane (TS-1) est le premier exemple de tamis moléculaire redox actif dans l'oxydation en phase liquide des hydrocarbures en présence du peroxyde d'hydrogène dans des conditions douces [16, 17]. Le succès de TS-1 a motivé différents groupes de recherche à étudier un large éventail de tamis moléculaires mésoporeux et microporeux échangés par des métaux (M-SBA-15, M-MCM-41, M-KIT-6, M-MCM-48, M-ZSM-5, où M représente Au, Ag, V, Cr, Cu, Co, Fe, etc.), pour l'oxydation du cyclohexane [18-24].

Reddy et al. [23] ont reporté que les catalyseurs Co-SBA-15 préparés par synthèse directe sont plus actifs dans l'oxydation du cyclohexane que ceux préparés par une procédure post-synthétique, le catalyseur à 2% en poids de Co s'est révélé le plus actif avec une conversion du cyclohexane de 9,4% et une sélectivité de 78% en cyclohexanone.

L'oxydation sélective du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone en présence de H₂O₂ comme oxydant et l'acétone comme solvant a été étudiée sur la silicalite au titane TS-2 ; les auteurs de cette étude ont reporté que la réaction est catalysée par le Ti du réseau et que l'activité est proportionnelle à la teneur en Ti [10]. Ulf Schuchardt et al. [25] ont étudié l'oxydation du cyclohexane avec H₂O₂ sur la TS-1; les meilleures performances ont été obtenues à 100°C en utilisant l'acétone comme solvant.

Zhou et al. [26] ont montré que la zéolite Ti-MWW présente une activité plus élevée et une sélectivité beaucoup plus élevée pour le mélange « ol-one » (ol : cyclohexanol, one : cyclohexanone) dans l'oxydation du cyclohexane avec le TBHP que les zéolithes au titane telles que TS-1, Ti-Beta et Ti-MOR. Les performances supérieures du Ti-MWW ont été attribuées à sa structure unique qui présente des sites Ti plus accessibles.

Jianning et al. [24, 27, 28] ont étudié l'oxydation du cyclohexane catalysée par la silicalite au titane TS-1 [27], M/ZSM-5 (M : Co, Fe, Mn, Ni, Cu) préparés par imprégnation [24] et ZSM-5 avec différents rapports Si/AL [28] en utilisant un liquide ionique ([emim]BF₄ : 1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate) comme solvant et le TBHP comme oxydant. Comparativement au solvant traditionnel (acétone), de meilleures performances ont été obtenues en présence du liquide ionique comme solvant et le TBHP comme oxydant, FeZSM-5 [24] s'est révélée la plus active avec une conversion du cyclohexane de 20,9 % et une sélectivité de 98,2% en mélange « ol-one-CHHP » (CHHP : hydroperoxyde de cyclohexyle), à une température de 90°C. Il est à noter que les tamis moléculaires dopés par le titane ou par d'autres hétéroéléments sont plus stables dans les liquides ioniques que dans des solvants moléculaires [29].

Pires et al. [30, 31] ont rapporté que les zéolithes Y échangées avec des terres rares (REY) sont des catalyseurs actifs pour l'oxydation du cyclohexane avec du TBHP, en formant, outre la cyclohexanone et le cyclohexanol, le n-hexanal et le cyclohexène comme produits principaux. L'activité des catalyseurs dépend des cations des terres rares: Ce>>Yb>Sm>Eu>Nd, du rapport Si/Al: 12,5>2,6>28 et de la température, la température optimale étant de 90°C [30]. Ces mêmes auteurs [15] ont trouvé que sur Ce-Y la conversion du cyclohexane obtenue en présence du TBHP est environ 30 fois plus élevée que celle obtenue en présence de H₂O₂ et sont respectivement de 7,6% et 0,3%.

Yuan et al. [32] ont trouvé que les catalyseurs à base de cobalt Co-ZSM-5 sont plus actifs que les autres catalyseurs M-ZSM-5 (M : Fe, Mn, Ni, Cu) dans l'oxydation du cyclohexane en présence de O₂ et en absence de solvant. Sur le catalyseur Co/ZSM-5 (calciné) la conversion du cyclohexane et la sélectivité en mélange « ol-one » sont respectivement de 10% et 97% à 120°C et sous une pression de 1,0 MPa d'O₂. En présence d'acétonitrile comme solvant et H₂O₂ comme oxydant, le catalyseur Cu-ZSM-5 a donné une conversion du cyclohexane allant jusqu'à 28% et une sélectivité supérieure à 93% en mélange « ol-one » après 16 heures de réaction à 70°C, cette activité a été attribuée à la dispersion élevée des ions Cu⁺/Cu²⁺ de la charpente [33]. Dans les mêmes conditions que celles de l'étude précédente Mn-ZSM-5 (2% en Mn) a donné une conversion du cyclohexane de 30,66% et une sélectivité en « ol-one » de 97,41%, cette meilleure

activité a été attribuée aux ions Mn^{4+} ; il est important de noter qu'aucune lixiviation du manganèse n'a été constatée [34].

Sakthivel et Selvam [35] ont synthétisé des matériaux mésoporeux de type (Cr)MCM-41 avec différents rapports molaires Si/Cr et les ont testés dans l'oxydation du cyclohexane à $T=100^{\circ}C$ en utilisant l'acide acétique comme solvant, le peroxyde d'hydrogène comme oxydant et la méthyle éthyle cétone (MEK) comme initiateur ; les résultats ont montré que la conversion augmente avec l'accroissement de la teneur en chrome et devient constante (98,9%) à partir de Si/Cr= 50 ; par contre la sélectivité (92,9%) en cyclohexanol décroît à partir de Si/Cr= 25 suite à la formation de l'acide hexanoïque et de l'heptanal qui sont favorisés à teneur élevée en chrome ; il est à noter qu'une lixiviation assez importante des ions chrome a été observée lors du premier cycle.

L'activité catalytique du catalyseur microporeux VS-1 dans l'oxydation du cyclohexane est plus faible que celle du catalyseur mésoporeux V-MCM-41 ce qui a été attribué à la plus faible diffusion des molécules du cyclohexane (diamètre cinétique 6 Å) dans les canaux des pores de la structure MFI de VS-1 (5,4 Å); en outre l'activité catalytique du catalyseur VS-1 a diminué après le premier cycle à cause de la lixiviation des ions de vanadium de la matrice microporeuse [36].

Pal et al. [37] ont rapporté une voie sans solvant pour l'oxydation du cyclohexane sur un catalyseur zéolitique V-Y en utilisant du TBHP comme oxydant à température ambiante ; V-Y a présenté une très grande conversion du cyclohexane (environ 98%) avec une sélectivité de 100% pour la cyclohexanone lorsque la réaction est réalisée à $30^{\circ}C$ pendant 72 h.

Les catalyseurs mésoporeux à base de cérium Ce-MCM-41 [38] et Ce-MCM-48 [39] se sont révélés actifs en oxydation du cyclohexane sous des conditions réactionnelles douces à $T=80^{\circ}C$ et en utilisant l'acide acétique comme solvant, H_2O_2 comme oxydant ; l'activité catalytique de Ce-MCM-41 est 94,6% qui est nettement supérieure à celle des catalyseurs Fe-MCM-41 (58,4%) et Co-MCM-41 (8,1%).

Lu et al. [19] ont étudié l'oxydation du cyclohexane sur Au/MCM-41 préparés par voie hydrothermale, sous pression de 1 MPa d'oxygène et sans solvant et à une température comprise entre $140-160^{\circ}C$; les performances optimales sont une conversion du cyclohexane de 16% et une sélectivité de 76% en mélange « ol-one ».

Ag/MCM-41 s'est révélé plus actif que Ag/TS-1 et Ag/ Al_2O_3 dans l'oxydation du cyclohexane en utilisant l'oxygène moléculaire comme oxydant en absence de solvant, la conversion du cyclohexane est de 10,7% avec une sélectivité en « ol-one » de 83,4% à $155^{\circ}C$ pendant 3 h [22]. Des résultats similaires ont été obtenus sur le catalyseur Ag-SBA-15 [40].

Chen et al. [41, 42] ont synthétisé par voie hydrothermale les matériaux mésoporeux organofonctionnalisés CoMeHMS, CoPrHMS, CoPhHMS (Me: methyltriéthoxysilane, Pr: propyltriméthoxysilane, Ph: phenyltriéthoxysilane), ces matériaux sont plus performants dans l'oxydation aérobie du cyclohexane que les matériaux CoHMS non organofonctionnalisés. Ces résultats ont été expliqués par l'accroissement de l'hydrophobicité du support HMS organofonctionnalisé ce qui facilite l'adsorption du cyclohexane qui a une faible polarité et la désorption des produits polaires « ol-one ».

Li et al. [43] ont préparé une série des matériaux de type A-HMS (A : Au, Ti, Co, Al, Cr, V, Zr) et les ont testés dans la réaction d'oxydation du cyclohexane en utilisant le TBHP comme oxydant et sous pression de 0,5 MPa d'O₂. La conversion du cyclohexane obtenue sur ces matériaux est comprise entre 7% et 11,5% et la sélectivité en mélange « ol-one » est comprise entre 75,9% et 93,1% , le catalyseur optimal étant Co-HMS .

Les matériaux M-TUD-1 (*Technische Universiteit Delft-1*) où M=Ti, Co, Fe et Cr [44], Fe, Co et Cu [45] ont été utilisés en tant que catalyseurs pour l'oxydation du cyclohexane en phase liquide sans solvant dans des conditions douces (70°C) en utilisant le TBHP comme oxydant ; le catalyseur le plus performant est Co-TUD-1.

L'oxydation du cyclohexane sur Co-TUD-1 [46] et Mn-TUD-1 [47] évolue différemment en fonction de la teneur en métal; sur Co-TUD-1 [46] la conversion du cyclohexane augmente lorsque la concentration en cobalt diminue ce qui a été attribué à la présence de sites actifs Co^{II} isolés à faible teneur en Co. Par contre sur Mn-TUD-1 une évolution opposée est observée ; les sites Mn isolés présents à faible teneur sont modérément actifs pour l'oxydation du cyclohexane tandis que la présence des nanoparticules d'oxydes de manganèse à teneur plus élevée améliore la conversion du cyclohexane et du TBHP ; ce résultat est conforme aux observations antérieures sur l'oxydation aérobie du cyclohexane [48].

Ramanathan et al. [48] ont étudié l'oxydation aérobie du cyclohexane par l'oxygène moléculaire et initiée soit par le TBHP, soit par le CHHP à 120°C sur les catalyseurs M-TUD-1 (M = Ti, Cr, Co, Fe, Cu, Mn) avec un rapport Si/M de 100 ; avec TBHP et CHHP comme initiateurs, les conversions les plus élevées ont été observées avec Co-TUD-1 qui a également donné la meilleure sélectivité vis-à-vis des produits mono-oxygénés. Lorsque le TBHP a été remplacé par CHHP, Ti-TUD-1 est devenu pratiquement inactif et Fe-TUD-1 et Cu-TUD-1 ont présenté une activité plus faible tandis que Cr-TUD-1 est légèrement plus actif et l'activité de Co-TUD-1 et de Mn-TUD-1 n'a pratiquement pas varié.

Alshehri et al. [49] ont évalué les performances catalytiques des catalyseurs bimétalliques M-Co-TUD-1 (M= Cr, Cu, Ti, Mn, Bi, V ou Sr) dans l'oxydation du cyclohexane en phase liquide

en utilisant le TBHP comme oxydant à 70°C. La conversion a augmenté significativement dans le cas des matériaux M-Co-TUD-1 comparativement aux catalyseurs monométalliques M-TUD-1. La conversion la plus élevée a été obtenue en utilisant du Cr-Co-TUD-1, une conversion de 42,6% a été obtenue après 8 heures de réaction.

Liu et al. [50] ont étudié l'oxydation du cyclohexane sur les matériaux mésoporeux Co-SBA-3, Co-SBA-15 et Co-MCM-41 ; le catalyseur Co-SBA-3 présente une activité catalytique plus élevée (91,6%) que celle des catalyseurs Co-SBA-15 (43%) et Co-MCM-41 (8,1%). Ce résultat a été attribué à la taille des pores plus importante dans les matériaux Co-SBA-3 ($d=4,5$ nm) comparativement à celle des matériaux Co-SBA-15 ($d=3,6$ nm) et Co-MCM-41 ($d=2,8$ nm). Ces résultats sont en accord avec ceux de Yao et al. [51] qui ont trouvé que les matériaux Co-TiO₂ avec un diamètre des pores de l'ordre de 10 nm sont plus performants en oxydation du cyclohexane que les catalyseurs Co/MCM 41. Il est à noter que les catalyseurs Co-SBA-3 sont très sélectifs en mélange «ol-one» (99,9%) et en particulier en cyclohexanone (64,3%).

Duan et al. [52] ont rapporté que l'addition de magnésium dans le catalyseur Cu/SBA-15 améliore la dispersion de l'oxyde de cuivre, empêche l'oxydation totale du cyclohexanol et de la cyclohexanone et la sélectivité est grandement améliorée. Une sélectivité en mélange « ol-one » de 99,3% et une conversion du cyclohexane de 12% ont été obtenues sur le catalyseur 1,2%Mg-2,3%Cu/SBA-15 (pourcentages massiques).

Yao et al. [53] ont rapporté que la conversion du cyclohexane sur Au/TiO₂-SBA-15 a augmenté d'au moins 3,2% par rapport à celle sur Au/SBA-15 ce qui a été attribué à un effet synergique entre Au et TiO₂. La conversion a augmenté jusqu'à 14,1% sur 1%Au/10%TiO₂-SBA-15 (pourcentage massique), la sélectivité en « ol-one » atteignant 95,6%. Par contre Wua et al. [54] ont reporté un effet opposé en comparant les catalyseurs monométalliques Au/SiO₂ et Pt/SiO₂ au catalyseur bimétallique Au-Pt/SiO₂ ; cependant, une sélectivité en produit désiré « ol-one » plus élevée est obtenue sur le catalyseur bimétallique Au-Pt/SiO₂.

L'oxydation en phase liquide du cyclohexane par l'oxygène moléculaire à 150°C et sous pression d'oxygène de 1,0 MPa a été réalisée sur des catalyseurs bimétalliques d'oxyde de cobalt-molybdène (CoMoO₄) supportés sur des supports mésoporeux purement siliciques (SBA-15, KIT-6 et FDU-12) [55]. Tous les catalyseurs étudiés ont donné une conversion d'environ 7-8%, avec une sélectivité de 85% en mélange « ol-one ». Les oxydes supportés ont donné une sélectivité en « ol-one » inférieure (~85%) à celle de l'oxyde non supporté (~90,1%).

Zhou et al. [56] ont rapporté l'oxydation catalytique du cyclohexane avec l'oxygène moléculaire en présence du TBHP comme initiateur sur des nanocristaux de Co₃O₄ (tailles de particules moyennes de 30 et 50 nm). Ces catalyseurs ont présenté des activités supérieures à celles de

Co₃O₄ préparés par les méthodes conventionnelles, de Co₃O₄/Al₂O₃ et du catalyseur homogène à base de cobalt sous des conditions réactionnelles comparables; une conversion du cyclohexane de 7,6% et une sélectivité de 89,1% en « ol-one » ont été obtenues sur des nanocristaux de Co₃O₄ de taille de 50 nm à 120°C pendant 6 h. Cependant, en absence de TBHP une faible conversion a été obtenue (2,8%). Lu et al. [57] ont montré que les nanocristaux de Co₃O₄-I préparés par calcination à 550°C sont plus actifs que Co₃O₄-II préparés par calcination à 400°C dans l'oxydation catalytique du cyclohexane, ceci montre que Co₃O₄-II n'est pas suffisamment calciné à basse température (400°C) et contient certaines impuretés, qui pourraient être directement responsables de son activité catalytique plus faible que celle de Co₃O₄-I.

Le mécanisme, très complexe, de l'oxydation du cyclohexane a été étudié par plusieurs auteurs [36, 58-60]. Il est admis que l'oxydation du cyclohexane s'effectue selon une réaction en chaîne mettant en œuvre des radicaux libres en tant que formes actives. Il a été démontré que le produit primaire principal de la réaction est l'hydropéroxyde de cyclohexyl.

Kumar et al. [59] ont proposé un mécanisme de la réaction d'oxydation du cyclohexane en phase liquide en présence d'acétonitrile comme solvant, du TBHP comme agent oxydant et de l'oxyde de manganèse comme catalyseur (schéma V.1).

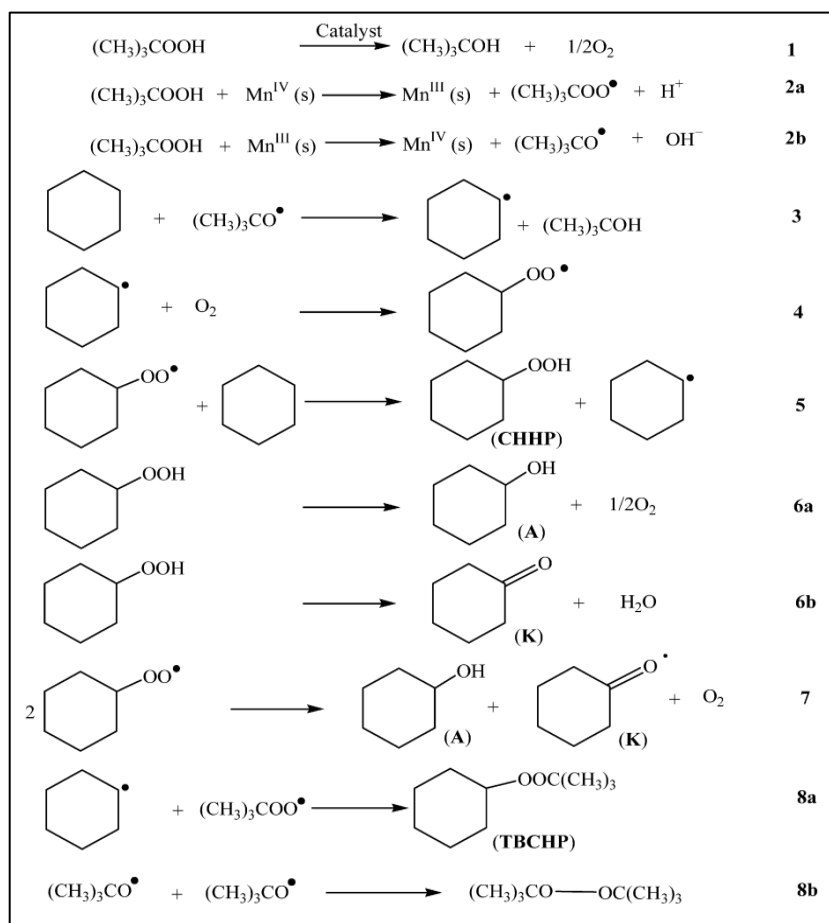


Schéma V.1 : Mécanisme de la réaction d'oxydation du cyclohexane [59].

La décomposition homolytique de TBHP génère t-BuOO[•] et t-BuO[•] (eqs 2a et 2b) [61].

Le TBHP peut également se décomposer sur les métaux de transition pour former l'alcool t-butyle et l'oxygène (eq 1), qui est une réaction non désirée.

Les radicaux t-butoxy (t-BuO[•]) arrachent l'hydrogène du cyclohexane et forment des radicaux cyclohexyl (eq3) qui réagissent à leur tour avec l'oxygène moléculaire de l'air (eq 4).

La formation de CHHP (hydroperoxyde de cyclohexyle) est une étape importante dans l'oxydation du cyclohexane. Ce peroxyde (CHHP) est instable et se décompose selon deux processus distincts pour donner le cyclohexanol et la cyclohexanone (eqs 6a, 6b). Le cyclohexanol est produit par décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexyle sur les sites actifs de Manganèse; la cyclohexanone est produite par déshydratation de l'hydroperoxyde de cyclohexyl sur les sites acides de Bronsted [62].

Le cyclohexanol et la cyclohexanone peuvent être également produits via une réaction de terminaison de Russell (eq7) [63]. Kumar et al.[59] ont également observé la formation de TBCHP (cyclohydroperoxyde de tertibutyl) qui est le produit d'une autre étape de terminaison (eq 8a).

Il faut cependant noter que le TBCHP est un peroxyde stable et se décompose très lentement. La formation du composé bis (t-butyl) peroxyde résulte d'une autre réaction de terminaison (eq 8b).

Xia et al. [64] ont étendu leur étude sur l'oxydation du cyclohexane, hexane et de la décaline aux quatre catalyseurs à base d'oxyde de manganèse (OMS) avec différentes ouvertures de pores. Le TBHP a été utilisé comme oxydant et l'alcool tert-butyle tertiaire comme solvant. Les catalyseurs utilisés sont OMS-1 (todorokite $MgMn_6O_{18} \cdot xH_2O$), OMS-2 (cryptomélan KMn_8O_{16}), OMS-4 (ramsdellite synthétique MnO_2) et OMS-5 (de structure $2 \times 4 Na_2Mn_6O_{12} \cdot xH_2O$) (Fig. V.1). OMS-2 s'est révélé être le catalyseur le plus actif parmi les catalyseurs étudiés dans ce système. D'après ces auteurs, le mécanisme radicalaire n'est que partiellement responsable de ces systèmes réactionnels. Les sélectivités de forme du catalyseur vis-à-vis des substrats organiques et du TBHP contrôlent la réaction dans ce système.

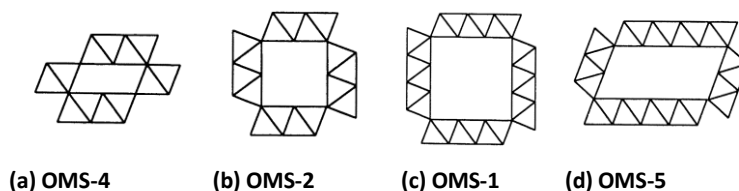


Figure V.1 ; Schéma de tamis moléculaires octaédriques (OMS). (a) OMS-4 (1x2), (b) OMS-2 (2x2), (c) OMS-1 (3x3), (d) OMS-5 (2x4) [64].

L'oxyde de manganèse H-K-OMS-2 s'est révélé plus actif que K-OMS-2 dans la réaction d'oxydation du cyclohexane [59]. H-K-OMS-2 a été synthétisé par échange d'ions K^+ par H^+ . L'introduction de sites acides de Bronsted et l'augmentation de sites Mn^{3+} dans le matériau H-K-OMS-2 jouent un rôle important dans l'augmentation de la conversion et de la sélectivité vers le mélange « ol-one ». Parmi plusieurs solvants (acétonitrile; t-butanol; acétone; toluène) testés, l'acétonitrile est le meilleur solvant pour cette réaction effectuée sur H-K-OMS-2 à 80°C avec TBHP en tant qu'oxydant; la conversion et la sélectivité en mélange « ol-one » dans ce système sont respectivement 60% et 90%.

L'insertion de Ti dans OMS-2 a exalté l'activité de OMS-2 dans l'oxydation du cyclohexane avec du TBHP en absence de solvant ce qui a été attribué à l'augmentation de l'acidité de Lewis du catalyseur [65].

Wu et al. [66] ont reporté que les performances catalytiques des MnO_x (préparés par un procédé de précipitation) dans l'oxydation sélective du cyclohexane dépendent fortement de la température de calcination de ces matériaux ; le catalyseur calciné à 400°C présente l'activité la plus élevée lors de l'oxydation sélective du cyclohexane avec O_2 dans un système sans solvant à 140°C donnant une conversion du cyclohexane de 8,0% et une sélectivité en mélange « ol-one » de 62%. Lors de l'utilisation du catalyseur MnO_x calciné à 500°C, la conversion du cyclohexane a diminué à 6,1% tandis que la sélectivité en mélange « ol-one » a augmenté à 75%. Le catalyseur MnO_x -400 composé à la fois de Mn_3O_4 et de Mn_5O_8 , possède des concentrations élevées en ions Mn^{4+} de surface. Ces espèces peuvent favoriser la mobilité de l'oxygène, l'adsorption de l' O_2 et la réductibilité du catalyseur, conduisant à une activité catalytique plus élevée. En revanche, la capacité d'adsorption et d'activation de l'oxygène plus faibles sur le catalyseur MnO_x -500 limitent l'oxydation secondaire du cyclohexanol et de la cyclohexanone augmentant ainsi sa sélectivité en mélange « ol-one ».

La réaction d'oxydation du cyclohexane a également été étudiée sur les catalyseurs Ag/Mn_3O_4 de structure 1D préparés par voie hydrothermale [67]. Une excellente activité catalytique a été obtenue à température ambiante en utilisant H_2O_2 comme oxydant et l'acétonitrile comme solvant. La conversion du cyclohexane sur le catalyseur 5,7% Ag/Mn_3O_4 (5,7% : pourcentage massique) est de 88% avec une sélectivité en mélange « ol-one » de 100% dont 75% en cyclohexanone. Le catalyseur Ag/Mn_3O_4 préparé par voie hydrothermale est plus actif que celui préparé par imprégnation et Mn_3O_4 (spinelle) commercial. En outre le 5,7% Ag/Mn_3O_4 est très stable même après huit réutilisations et agit comme un catalyseur purement hétérogène.

Au vu des travaux publiés dans la littérature concernant le potentiel des matériaux à base de manganèse, de cobalt et d'argent dans l'oxydation en phase liquide de substrats organiques, il

nous a paru intéressant d'évaluer dans l'oxydation en phase liquide du cyclohexane en présence du TBHP le potentiel des matériaux manganosilicates et cobalt silicates mésoporeux ainsi que l'oxyde de manganèse mésoporeux et la SBA-15 dopés à l'argent.

II. Test catalytique :

II.1. Mode opératoire:

Selon le protocole décrit par Carvalho et al. [68], la réaction d'oxydation du cyclohexane sur les manganosilicates mésoporeux, CoSM(n), Ag/SBA-15 et Ag/Mn_xO_y est effectuée dans des autoclaves en téflon, chauffés dans un bain d'huile, en utilisant le TBHP comme oxydant et l'acétonitrile comme solvant. Les rapports volumiques acétonitrile: cyclohexane : TBHP sont respectivement (10:2:2,8 ml) pour un rapport molaire TBHP/C₆H₁₂=1 et (10:2:5,6 ml) pour un rapport molaire TBHP/C₆H₁₂=2. Le système est maintenu sous agitation magnétique pendant un temps donné. Les produits de la réaction sont analysés par chromatographie en phase gaz (CPG) (voir chapitre II).

Il est important de noter qu'avant d'utiliser le TBHP (70% dans l'eau), nous avons éliminé la phase aqueuse et ceci en mélangeant 2 ml de cyclohexane avec une quantité appropriée de TBHP pendant 24 heures. Le mélange est ensuite décanté pour séparer la phase aqueuse de la phase organique. Cette dernière est rajoutée à 10 ml d'acétonitrile et à une quantité adéquate de catalyseur, la réaction est réalisée dans un *systeme anhydre*.

II.2. Oxydation du cyclohexane sur les manganosilicates mésoporeux:

Les performances catalytiques des manganosilicates mésoporeux dans l'oxydation du cyclohexane ont été étudiées en fonction :

- De la présence ou non de l'eau dans la solution du TBHP pour les manganosilicates mésoporeux de rapport molaire Si/Mn=20,
- Du rapport molaire TBHP/C₆H₁₂,
- Du rapport molaire Si/Mn,
- Du temps de la réaction,
- De la quantité du catalyseur utilisée dans l'oxydation du cyclohexane.

Les résultats de la réaction d'oxydation du cyclohexane sur les manganosilicates préparés via différentes stratégies de synthèse et en fonction des conditions ci-dessus sont reportés dans les tableaux V.1-V.5. Les résultats obtenus montrent que quelles que soient les conditions choisies et quel que soit le rapport Si/Mn les catalyseurs manganosilicates sont sélectifs en mélange « ol-one ».

II.2.1. Effet de l'eau présente dans la solution du TBHP:

Le tableau V.1 montre que les performances catalytiques des manganosilicates mésoporeux (Si/Mn=20) dans l'oxydation du cyclohexane sont exaltées en présence du TBHP exempt d'eau ; un comportement analogue a été observé dans l'époxydation du cyclohexène sur Ti-MCM-41 [69, 70] et a été attribué à une adsorption compétitive entre l'eau et le TBHP. D'après Alshehri et al. [49], la présence des molécules d'eau adsorbées sur la surface du catalyseur Mn-Co-TUD-1 réduit l'accessibilité des substrats aux sites actifs. Ces auteurs ont trouvées que la présence d'eau dans le TBHP réduit la conversion du cyclohexane sur Mn-Co-TUD-1 de près de 15,5%.

Il est a noté que la présence de l'eau dans la solution du TBHP réduit la conversion du cyclohexane de 4,8% sur le catalyseur MnSM(20). En présence du TBHP (70% dans l'eau) les catalyseurs Mn-SBA-15(20) (pH=3 et 6) et MnSM(20) sont sélectifs en cyclohexanol tandis que le catalyseur Mn/SBA-15(20) est sélectif en cyclohexanone.

Tableau V.1: Effet de l'eau présente dans la solution du TBHP sur les performances des manganosilicates mésoporeux en oxydation du cyclohexane.

Catalyseur	(TBHP/C ₆ H ₁₂)	X (%)	S _{ol} (%)	S _{one} (%)	S _{sous-produits} (%)
Mn/SBA-15(20) (Imprégnation)	1*	7,3	40,3	57,1	2,6
	1	11,1	45,9	50,8	3,3
Mn-SBA-15(20) (pH=6)	1*	8,9	56,5	38,9	4,6
	1	15,8	49,3	45,6	5,1
Mn-SBA-15(20) (pH=3)	1*	5,5	61,1	35,5	3,4
	1	7,4	57,2	40,1	2,7
MnSM(20)	1*	11,5	50,4	46,1	3,5
	1	16,3	45,6	50,1	4,3

Condition : m_{catalyseur}=0.1g ; T= 100°C, t=8 heures, 10ml d'acétonitile.

(TBHP/C₆H₁₂) : rapport molaire.

* désigne les systèmes dont la phase aqueuse n'a pas été extraite (TBHP 70% dans l'eau).

$$X (\%): \text{conversion du cyclohexane} : X\% = \frac{C_o^{ane} - C_f^{ane}}{C_o^{ane}} \times 100$$

C_o^{ane}, C_f^{ane} : concentration du cyclohexane initiale et finale .

$$S_{ol} : \text{sélectivité en cyclohexanol. } S_{ol} = \frac{C_f^{ol} - C_o^{ol}}{C_o^{ane} - C_f^{ane}} \times 100$$

C_o^{ol}, C_f^{ol} : concentration du cyclohexanol initiale et finale.

$$S_{\text{one}} : \text{sélectivité en cyclohexanone} : S_{\text{one}} = \frac{C_f^{\text{one}} - C_o^{\text{one}}}{C_o^{\text{ane}} - C_f^{\text{ane}}} \times 100$$

$C_o^{\text{one}}, C_f^{\text{one}}$: concentration du cyclohexanone initiale et finale.

II.2.2. Effet du rapport molaire TBHP/C₆H₁₂ :

Le tableau V.2 montre également l'effet du rapport molaire cyclohexane/TBHP dans l'oxydation du cyclohexane à 100°C pendant 8 h. Comme le montre ce tableau, quel que soit le catalyseur utilisé la conversion du cyclohexane augmente lorsque le rapport molaire cyclohexane/TBHP passe de 1:1 à 1:2 c'est-à-dire lorsque la concentration en oxydant double; par exemple, la conversion du cyclohexane sur le catalyseur MnSM(20) augmente de 16,3 à 26,7%. Un résultat analogue a été reporté par d'autres auteurs dans l'oxydation du cyclohexane [27, 59, 71, 72]. Zhao et al. [72] ont reporté que la conversion du cyclohexane sur le catalyseur à base de vanadium supporté sur MCM-41 passe de 17,4% à 75,8 % lorsque la quantité en H₂O₂ augmente de 5 à 20 mmol. D'après Kumar et al. [59] l'augmentation de la quantité d'oxydant génère plus de radicaux améliorant ainsi la conversion. La sélectivité plus élevée en cyclohexanone observée en présence de quantités plus importantes de TBHP (tableau V.2) pourrait être attribuée à une oxydation secondaire du cyclohexanol en cyclohexanone [59, 73].

L'analyse par UV-Visible en réflexion diffuse des catalyseurs MnSM et Mn-SBA-15 synthétisés à pH=6 et 3 a montré la présence des mêmes espèces actives Mn³⁺ et Mn²⁺. La faible activité du catalyseur Mn-SBA-15(20) synthétisé à pH=3 comparativement à celle de Mn-SBA-15(20) synthétisé à pH=6 n'est donc pas due à la nature des espèces actives mais probablement à la faible teneur en manganèse incorporée à cause des conditions fortement acides de la synthèse de ces catalyseurs. Notons que Mn/SBA-15(20) préparé par imprégnation est moins actif que Mn-SBA-15(20) (pH=6) et MnSM(20) ce qui pourrait être attribué à la nature différente des espèces actives. L'analyse par UV-Visible en réflexion diffuse a montré la présence des espèces actives Mn³⁺ et Mn⁴⁺ pour Mn/SBA-15(20) ; Mahdavi et al. [74] ont reporté que le couple Mn³⁺/Mn⁴⁺ est moins actif que le couple Mn²⁺/Mn³⁺ dans la réaction d'oxydation de l'alcool benzylique, ce qui est en accord avec nos résultats.

Le catalyseur MnSM(20) s'est révélé le plus actif des manganosilicates mésoporeux synthétisés dans ce travail, rappelons que les murs du catalyseur MnSM(20) contiennent des unités primaires de zéolithe MnMFI (cf. chapitre III) ce qui pourrait expliquer son activité plus élevée. Il a été rapporté les zéolithes à base de manganèse sont très actives dans la réaction d'oxydation du cyclohexane [24, 34, 75, 76].

MnSM(20) présente une conversion supérieure à celle reportée par Wang et al. [24] sur le catalyseur MnZSM-5; la conversion est de 15,5% (0,15 g du catalyseur, (TBHP/C₆H₁₂)=2, temps de réaction=12 h, température de réaction=90°C, solvant : liquide ionique ([emim]BF₄)). Tušar et al. [77] ont reporté que MnS-1 est plus actif que MnMCM-41 dans les réactions d'oxydation de l'éthylbenzène et 4-méthylethylbenzène. Une activité opposée est observée dans l'oxydation d'une molécule plus volumineuse le diphénylméthane ; la plus faible activité de MnS-1 dans ce cas est attribuée aux limitations diffusionnelles dans les micropores de MnS-1. L'activité élevée observée sur les catalyseurs MnSM(n) pourrait être attribuée à la conjugaison des propriétés catalytiques de la zéolithe MnS-1 (les murs de MnSM(n) contiennent des unités primaires de zéolithe MnMFI) et la présence des mésopores.

Tableau V.2: Effet du rapport molaire TBHP/C₆H₁₂ sur les performances des manganosilicates mésoporeux en oxydation du cyclohexane.

Catalyseur	S _{BET} (m ² /g)	Espèces actives	(TBHP/C ₆ H ₁₂)	X(%)	S _{ol} (%)	S _{one} (%)	S _{sous-produits} (%)
Mn/SBA-15(20) (Imprégnation)	673	Mn ³⁺ /Mn ⁴⁺	1	11,1	45,9	50,8	3,3
			2	14,7	43,4	52,9	3,7
Mn-SBA-15(20) (pH=6)	542	Mn ²⁺ /Mn ³⁺	1	15,8	49,3	45,6	5,1
			2	22,6	41,2	53,2	5,6
Mn-SBA-15(20) (pH=3)	673	Mn ²⁺ /Mn ³⁺	1	7,4	57,2	40,1	2,7
			2	9,1	44,7	51,4	3,9
MnSM(20)	508	Mn ²⁺ /Mn ³⁺	1	16,3	45,6	50,1	4,3
			2	26,7	36,3	57,6	6,1

Condition : système anhydre, m_{catalyseur}=0.1g ; T= 100°C, t=8 heures, 10ml d'acétonitrile,

S_{BET} : Surface spécifique (m²/g)

II.2.3. Effet du rapport molaire Si/Mn :

Le tableau V.3 montre que les activités des catalyseurs Mn-SBA-15 (pH=3 et 6) et MnSM, sont exaltées lorsque le rapport Si/Mn diminue c'est-à-dire quand la teneur en manganèse augmente. Ce résultat est en accord avec ce qui a été observé sur MnTUD-1 dans l'oxydation du cyclohexane [47], Mn-SBA-15 dans l'époxydation du trans-stilbene [78], Mn-SBA-1 dans l'oxydation de l'éthylbenzène [79] et Mn-MCM-41 dans l'époxydation du styrène et stilbene [80].

Un comportement opposé est observé pour les matériaux préparés par imprégnation ; les espèces actives étant de même nature dans les 2 catalyseurs et leurs surfaces spécifiques étant comparables, ce résultat pourrait être attribué à une meilleure dispersion des sites actifs à faible

teneur en Mn ce qui entrainerait une meilleure activité [81]; une caractérisation des catalyseurs par microscopie électronique est indispensable pour vérifier ce résultat.

Tableau V.3: Effet du rapport molaire Si/Mn sur les performances catalytiques des manganosilicates mésoporeux en oxydation du cyclohexane.

Catalyseur	Si/Mn	S _{BET} (m ² /g)	Espèces actives	X (%)	S _{ol} (%)	S _{one} (%)	S _{sous-produits} (%)
Mn/SBA-15 (Imprégnation)	20	673	Mn ³⁺ /Mn ⁴⁺	14,7	43,4	52,9	3,7
	60	659		18,3	40,1	54,4	5,5
Mn-SBA-15 (pH=6)	20	542	Mn ²⁺ /Mn ³⁺	22,6	41,2	53,2	5,6
	60	545		15,1	43,3	51,6	5,1
Mn-SBA-15 (pH=3)	20	673	Mn ²⁺ /Mn ³⁺	9,1	44,7	51,4	3,9
	60	783		6,6	46,1	49,8	4,1
MnSM	20	508	Mn ²⁺ /Mn ³⁺	26,7	36,3	57,6	6,1
	60	519		17,8	42,9	51,8	5,3

Conditions : système anhydre, m_{catalyseur}=0,1 g, T= 100°C, t=8 heures, 10 ml d'acétonitile ,TBHP/C₆H₁₂=2

II.2.4. Effet du temps de réaction :

La variation de la conversion ainsi que les sélectivités en fonction de la variation du temps de la réaction sont présentées dans le tableau V.4. Il ressort clairement de ce tableau que la conversion du cyclohexane augmente avec le temps de réaction et une conversion optimale est atteinte à un temps de réaction de 14 h et ceci quels que soient la stratégie de synthèse des catalyseurs et le rapport Si/Mn. Quant à la sélectivité en cyclohexanone, elle augmente également avec le temps de réaction et atteint une valeur optimale à un temps de réaction de 14 h. L'accroissement de la sélectivité en cyclohexanone avec le temps de réaction peut être attribuée à l'oxydation secondaire du cyclohexanol en cyclohexanone ce qui est en accord avec les résultats reportés par d'autres auteurs [58, 72, 82]. Notons que les pourcentages en sous-produits formés augmentent avec le temps de la réaction suite aux réactions secondaires que subissent le cyclohexanol et la cyclohexanone [58, 82], ces pourcentages n'excèdent guère les 8%. Parmi les manganosilicates mésoporeux synthétisés le catalyseur MnSM(20) s'est révélé le plus actif avec une conversion et une sélectivité en mélange « ol-one » respectivement de 35,3 % et 92,2%.

Tableau V.4: Effet du temps de réaction sur les performances catalytiques des manganosilicates mésoporeux en oxydation du cyclohexane.

Catalyseur	Si/Mn	Temps (h)	X(%)	S _{ol} (%)	S _{one} (%)	S _{sous-produit} (%)
Mn/SBA-15 (Imprégnation)	20	3	4,8	47,4	49,2	3,4
		8	14,7	43,4	52,9	3,7
		14	18,5	40,1	54,6	5,3
	60	3	6,7	46,8	49,3	3,9
		8	18,3	40,1	54,4	5,5
		14	23,9	37,8	56,1	6,1
Mn-SBA-15 (pH=6)	20	3	7,7	48,5	47,2	4,3
		8	22,6	41,2	53,2	5,6
		14	27,2	34,1	59,6	6,3
	60	3	4,2	49,3	47,1	3,6
		8	15,1	43,3	51,6	5,1
		14	19,4	38,8	55,3	5,9
Mn-SBA-15 (pH=3)	20	3	4,4	49,3	47,4	3,3
		8	9,1	44,7	51,4	3,9
		14	16,7	39,9	55,6	4,5
	60	3	3,7	51,1	46,4	2,5
		8	6,6	46,1	49,8	4,1
		14	11,9	41,6	54,2	4,2
MnSM	20	3	8,6	42,2	53,3	4,5
		8	26,7	36,3	57,6	6,1
		14	35,3	26,1	66,1	7,8
	60	3	4,8	46,4	48,7	4,9
		8	17,8	42,9	51,8	5,3
		14	18,2	30,1	62,7	7,2

Conditions : système anhydre, $m_{\text{catalyseur}} = 0,1\text{g}$, $T = 100^\circ\text{C}$, 10 ml d'acétonitile, $\text{TBHP}/\text{C}_6\text{H}_{12} = 2$

II.2.5. Effet de la masse du catalyseur :

Nous avons également exploré l'effet de la masse du catalyseur sur la réaction d'oxydation du cyclohexane après 8 heures de réaction sur les manganosilicates mésoporeux de rapport Si/Mn=20 (tableau V.5). Il ressort du tableau V.5 que quelle que soit la stratégie de synthèse des catalyseurs la conversion augmente quand la masse du catalyseur augmente en accord avec d'autres travaux [26, 50, 83]. Ce résultat suggère que l'oxydation du cyclohexane est une réaction radicalaire, la vitesse de production de radicaux dans le mélange réactionnel augmente à mesure

que la quantité de catalyseur augmente [84]. Il est important de noter que la sélectivité en mélange cyclohexanol-cyclohexanone n'est pratiquement pas affecté. MnSM(20) est le plu actif et les meilleures performances étant obtenues pour une masse de catalyseur de 0,1 g ; une conversion du cyclohexanol de 26,7% et une sélectivité de 93,1% en mélange cyclohexanol-cyclohexanones ont obtenues sur ce catalyseur.

Tableau V.5: Effet de la masse du catalyseur sur les performances des manganosilicates mésoporeux en oxydation du cyclohexane.

Catalyseur	m-catalyseur (g)	X(%)	S _{ol} (%)	S _{one} (%)	S _{sous-produits} (%)
Mn-SBA-15(20) (pH=6)	0,05	16,4	44,7	51,8	3,5
	0,1	22,6	41,2	53,2	5,6
Mn-SBA-15(20) (pH=3)	0,05	6,3	42,4	55,1	2,5
	0,1	9,1	44,7	51,4	3,9
MnSM(20)	0,05	14,9	38,5	57,1	4,4
	0,1	26,7	36,3	57,6	6,1

Conditions : système anhydre, t=8 heures, T= 100°C, 10 ml d'acétonitile , TBHP/C₆H₁₂=2

II.2.6. Etude de la stabilité du catalyseur MnSM(20) :

La désactivation des catalyseurs pendant la réaction est un aspect très important. Elle se traduit par une perte d'activité et/ou de sélectivité en cours de réaction. L'étude de la stabilité du catalyseur a été effectuée sur le catalyseur optimal MnSM(20) (tableau V.6) ; il a été testé au cours de quatre cycles successifs.

Le catalyseur a été séparé du mélange réactionnel par centrifugation après chaque réaction et lavé à l'éthanol puis séché à 100°C pendant une nuit. Le tableau V.6 montre que les performances catalytiques de MnSM(20) sont maintenues après 4 cycles successifs montrant ainsi la bonne stabilité de ce catalyseur.

Tableau V.6 : Etude de la stabilité du catalyseur MnSM(20).

Catalyseur	Cycle	X (%)	S _{ol} (%)	S _{one} (%)	S _{sous-produits} (%)
MnSM(20)	1	26,7	36,3	57,6	6,1
	2	23,5	34,5	59,9	5,6
	3	22,8	35,1	58,2	6,7
	4	22,1	37,6	55,6	6,8

Conditions : système anhydre, m_{catalyseur}= 0,1 g, T= 100°C, t=8 heures, 10 ml d'acétonitile, TBHP/C₆H₁₂=2

Afin de vérifier que le catalyseur MnSM(20) agit comme un catalyseur purement hétérogène, ce catalyseur a été séparé du mélange réactionnel après que la réaction ait été effectuée pendant 1,5 heures, le filtrat a été ensuite mis dans l'autoclave et la réaction s'est poursuivie pendant 8 heures à 100°C. Après 8 h de réaction la conversion n'a pratiquement pas varié montrant ainsi que le catalyseur MnSM(20) agit comme un catalyseur purement hétérogène.

Tableau V.7 : Etude catalytique de la lixiviation du catalyseur MnMS(20).

Catalyseur	Temps (h)	X (%)	S _{ol} (%)	S _{one} (%)	S _{sous produits} (%)
MnSM(20)	1,5	2,1	44,3	54,5	1,2
Filtrat sans MnSM(20)	8	2,9	43,7	53,8	2,5

Conditions : système anhydre, m_{catalyseur} = 0,1g , T= 100°C, 10 ml d'acétonitile , TBHP/C₆H₁₂=2

II.3. Oxydation du cyclohexane sur les catalyseurs mésoporeux CoSM(n) :

Nous avons également étudié l'oxydation du cyclohexane sur les catalyseurs mésoporeux CoSM(n) de rapport molaire Si/Co 20 et 60 en utilisant du TBHP en tant qu'agent oxydant. Les principaux produits détectés sont la cyclohexanone et le cyclohexanol dans tous les cas (tableaux V.8-V.10), avec des traces d'autres produits non définis par la CPG.

Tableau V.8: Performances des catalyseurs mésoporeux CoSM(n) en oxydation du cyclohexane.

Catalyseur	(TBHP/C ₆ H ₁₂)	X(%)	S _{ol} (%)	S _{one} (%)	S _{sous-produits} (%)
CoSM(20)	1*	9,9	44,1	53,8	2,1
CoSM(60)	1*	6,6	55,6	42,1	2,3
CoSM(20)	1	13,7	38,8	57,9	3,3
CoSM(60)	1	10,2	35,3	62,2	2,5
CoSM(20)	2	22,3	26,7	68,6	4,7
CoSM(60)	2	15,6	23,2	73,7	3,1

Conditions : m_{catalyseur} = 0,1g , t= 8 heures, T= 100°C, 10 ml d'acétonitile ,

* désigne les systèmes dont la phase aqueuse n'a pas été extraite (TBHP 70% dans l'eau).

Le tableau V.8 montre que les catalyseurs CoSM(n) comme les manganosilicates sont plus actifs lorsque du TBHP sans eau est utilisé. Par exemple, la conversion du cyclohexane sur CoSM(20) en utilisant du TBHP sans eau atteint 13,7% contre 9,9%, avec du TBHP à 70% dans

de l'eau. L'exaltation de l'activité sur MnSM(20) en utilisant du TBHP sans eau est plus importante elle passe de 11,5% à 16,3%, le catalyseur MnSM(20) étant plus actif que CoSM(20). Le tableau V.8 montre également l'effet du rapport molaire cyclohexane/TBHP sur l'oxydation du cyclohexane à 100°C pendant 8 h. Le tableau V.8 montre une évolution des performances catalytiques en fonction du rapport molaire cyclohexane/TBHP analogue à celle observée sur les manganosilicates mésoporeux; par exemple sur le catalyseur CoSM(20) la conversion augmente de 13,7 à 22,3% contre 16,3 à 26,7% sur MnSM(20) ce qui montre que l'exaltation de l'activité est plus importante sur ce dernier. Il est à noter que l'évolution de la sélectivité est également analogue à celle observée sur les manganosilicates mésoporeux.

Le tableau V.8 montre que les activités des catalyseurs CoSM sont exaltées lorsque le rapport Si/Co diminue c'est-à-dire quand la teneur en cobalt augmente ce qui est interprété par une plus grande disponibilité dans le catalyseur de sites actifs pour la réaction [85]. Rappelons qu'une évolution analogue a été observée pour les catalyseurs Mn-SBA-15 (pH=3 et 6) et MnSM.

La variation de la conversion ainsi que les sélectivités en fonction de la variation du temps de la réaction sont présentées dans le tableau V.9 ; il ressort clairement de ce tableau que la conversion du cyclohexane augmente avec le temps de réaction et une conversion optimale est atteinte à un temps de réaction de 14 h et ceci quel que soit le rapport Si/Co. Quant à la sélectivité en cyclohexanone, elle augmente également avec le temps de réaction et atteint une valeur optimale à un temps de réaction de 14 h. Notons qu'une évolution analogue a été observée pour les manganosilicates mésoporeux. Il faut cependant remarquer que la conversion optimale est supérieure sur MnSM(20) elle est de 35,3% contre 28,8% sur CoSM(20) tandis que la sélectivité en mélange ol-one optimale est supérieure sur CoSM(20), elle est de 95,7 contre 92,2% sur MnSM(20).

Tableau V.9: Effet du temps de réaction sur les performances des catalyseurs mésoporeux CoSM(n) en oxydation du cyclohexane.

Catalyseurs	Temps (h)	X(%)	S _{ol} (%)	S _{one} (%)	S _{sous-produits} (%)
CoSM(20)	3	6,4	58,9	39,7	1,6
	6	15,3	46,1	51,6	2,3
	8	22,6	26,7	68,6	4,7
	14	28,8	22,9	72,8	4,3
CoSM(60)	3	3,7	55,3	43,6	1,1
	6	11,1	35,4	63,2	1,4
	8	15,6	23,2	73,7	3,1
	14	19,2	21,5	74,7	3,8

Conditions : système anhydre, m_{catalyseur} = 0,1g , T = 100°C, 10 ml d'acétonitile , TBHP/C₆H₁₂=2

L'étude de la stabilité du catalyseur a été effectuée sur le catalyseur optimal CoSM(20) (tableau V.10) ; il a été testé au cours de quatre cycles successifs selon le protocole décrit en II.2.6.

Tableau V.10 : Etude de la stabilité du catalyseur CoSM(20).

Catalyseurs	Cycle	X(%)	S _{ol} (%)	S _{onc} (%)	S _{sous-produits} (%)
CoSM(20)	1	22,6	26,7	68,6	4,7
	2	20,1	27,3	67,8	4,9
	3	19,6	25,6	70,6	3,8
	4	19,3	26,1	69,7	4,2

Conditions : système anhydre, m_{catalyseur} = 0,1g, t = 8 heures, T = 100°C, 10 ml d'acétonitile, TBHP/C₆H₁₂ = 2

Le tableau V.10 montre que les performances catalytiques de CoSM(20) sont maintenues après 4 cycles successifs montrant ainsi la bonne stabilité de ce catalyseur.

Afin de vérifier que le catalyseur CoSM(20) agit comme un catalyseur purement hétérogène, ce catalyseur a été séparé du mélange réactionnel après que la réaction ait été effectuée pendant 1,5 heure, le filtrat a été ensuite testé selon le protocole décrit dans II.2.6. Le tableau V.11 montre qu'après 8 h de réaction la conversion n'a pratiquement pas varié montrant ainsi que le catalyseur CoSM(20) agit comme un catalyseur purement hétérogène.

Tableau V.11 : Etude catalytique de la lixiviation du catalyseur CoSM(20).

Catalyseurs	Temps (h)	X (%)	S _{ol} (%)	S _{onc} (%)	S _{sous-produits} (%)
CoSM(20)	1	1,7	66,3	32,9	0,8
Filtrat sans CoSM(20)	8	1,9	67,9	31,5	0,6

Conditions : m_{catalyseur} = 0,1g, t = 8 heures, T = 100°C, 10 ml d'acétonitile, TBHP/C₆H₁₂ = 2

II.4. Influence de la nature du métal sur les performances des catalyseurs mésoporeux en oxydation du cyclohexane :

Le tableau V.12 montre que sur les catalyseurs mésoporeux MnSM(n) et CoSM(n) l'activité catalytique est exaltée quand la teneur en métal augmente (le rapport Si/Me diminue). Notons également que quel que soit le rapport molaire Si/Me, le catalyseur MnSM(n) s'est révélé plus actif que le catalyseur CoSM(n). Des résultats similaires ont été trouvés par Wang et al. [24] dans l'oxydation du cyclohexane sur les catalyseurs CoZSM-5 et MnZSM-5, les conversions obtenues sont respectivement de 14,2% et 15,5%.

Tableau V.12: Performances des catalyseurs mésoporeux MeSM(n) (Me =Mn,Co) en oxydation du cyclohexane.

Catalyseur	X (%)	S _{ol} (%)	S _{one} (%)	S _{sous-produits} (%)
MnSM(20)	26,7	36,3	57,6	6,1
MnSM(60)	17,8	42,9	51,8	5,3
CoSM(20)	22,3	26,7	68,6	4,7
CoSM(60)	15,6	23,2	73,7	3,1

Conditions : m_{catalyseur} = 0,1g , t = 8 heures, T = 100°C, 10 ml d'acétonitile , TBHP/C₆H₁₂ = 2

II.5. Oxydation du cyclohexane sur les catalyseurs mésoporeux dopés à l'Argent:

La réaction d'oxydation du cyclohexane a été effectuée sur les matériaux mésoporeux X%-Ag/Mn_xO_y et X%-Ag/SBA-15 préparés via différentes stratégies de synthèse; imprégnation à humidité naissante (WI), déposition-précipitation à l'urée (DPU), imprégnation en utilisant le citrate trisodique comme agent réducteur (IRC). X% est la teneur massique en argent.

Dans cette partie nous avons étudié l'effet de la méthode de préparation, la teneur en Ag, le temps de réaction et la masse du catalyseur sur les performances des catalyseurs mésoporeux X%-Ag/Mn_xO_y.

Nous avons également étudié l'effet de la méthode de préparation et celui de la teneur en argent sur les performances des catalyseurs mésoporeux X%-Ag/SBA-15.

II.5.1. Oxydation du cyclohexane sur les catalyseurs mésoporeux X%-Ag/Mn_xO_y:

La réaction d'oxydation du cyclohexane a été effectuée sur les matériaux mésoporeux X%-Ag/Mn_xO_y (X : 1 et 4) préparés via différentes stratégies de synthèse (WI, DPU, IRC).

Les résultats obtenus montrent que quelles que soient la stratégie de synthèse et la teneur en argent, les catalyseurs sont très sélectifs en mélange « ol-one ».

II.5.1.1. Effet de la teneur en Ag :

Cette étude souligne l'importance de la méthode de préparation des catalyseurs X%-Ag/Mn_xO_y et celle de la teneur en Ag sur les performances de ces catalyseurs dans la réaction d'oxydation du cyclohexane. Les résultats sont reportés sur le tableau V.13.

Tableau V.13: Effet de la teneur en Ag sur les performances catalytiques en oxydation du cyclohexane des catalyseurs mésoporeux X%-Ag/Mn_xO_y.

Catalyseur	Ag%	S _{BET} (m ² /g)	Espèces active en Ag	X (%)	S _{ol} (%)	S _{one} (%)	S _{sous-produit} (%)
Mn _x O _y	0	104	/	12,6	46,8	47,3	5,9
Ag/Mn _x O _y -WI	1	130	Ag _n ; Ag ⁰ NP	24,5	33,4	64,3	2,3
	4	85	Ag _n ; Ag ⁰ NP	37,8	29,4	68,1	2,5
Ag/Mn _x O _y -DPU	1	121	Ag _n ; Ag ⁰ NP	17,3	36,4	59,3	4,3
	4	91	Ag _n ; Ag ⁰ NP	24,4	30,7	66,5	2,8
Ag/Mn _x O _y -IRC	1	113	Ag _n ; Ag ⁰ NP	15,5	40,1	56,7	3,2
	4	80	Ag _n ; Ag ⁰ NP	29,8	26,3	70,8	2,9

Condition : système anhydre, m_{cat}=0,1g , T= 100°C, t=8 heures, (TBHP/C₆H₁₂)=2.

Ag_n : clusters d'argent.

Ag⁰NP: nanoparticule d'argent métallique.

Les catalyseurs Ag/Mn_xO_y sont actifs dans l'oxydation du cyclohexane, l'activité catalytique est accrue après dopage à l'argent et ceci d'autant plus que la teneur en Ag est élevée; cette exaltation de l'activité est attribuée à un effet de synergie entre Ag et Mn comme rapporté par plusieurs auteurs [67, 86-88]. Acharyya et al. [67] ont reporté que sur les catalyseurs Mn₃O₄ et nanotubes d'Ag/Mn₃O₄ les conversions en oxydation du cyclohexane atteignent respectivement 11,5% et 88%. D'après Chen et al. [89] les nanoparticules d'Ag de taille 5-20 nm activent le TBHP et forment des radicaux t-BuO• ou t-BuOO• qui sont impliqués dans le mécanisme réactionnel de l'oxydation du cyclohexane proposé par Kumar et al. [59] (schémaV.1). Le tableau V.13 montre que les performances catalytiques des matériaux préparés dépendent de la stratégie de synthèse et de la teneur en argent. Le catalyseur 4%-Ag/Mn_xO_y-WI est le plus actif des catalyseurs préparés, son activité est environ 3 fois plus élevée que celle de Mn_xO_y mésoporeux. Les espèces actives étant les mêmes quelles que soient la stratégie de synthèse et la teneur en argent des catalyseurs, la meilleure activité observée pour le catalyseur 4%-Ag/Mn_xO_y-WI pourrait être attribuée à la meilleure dispersion des espèces actives, une caractérisation par microscopie électronique est nécessaire pour confirmer ce résultat.

L'exaltation de l'activité avec l'augmentation de la teneur en Ag est attribuée à l'augmentation des sites actifs [87, 88, 90, 91], ce qui montre que l'argent joue un rôle essentiel dans l'activité catalytique pour l'oxydation du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone. Notons qu'après le dopage à l'argent les catalyseurs deviennent plus sélectifs en cyclohexanone. Les sélectivités

en cyclohexanone sur les catalyseurs Mn_xO_y et 4%-Ag/ Mn_xO_y -WI sont respectivement 47,3 % et 68,1%.

Il ressort du tableau V.13 que l'activité catalytique n'est pas corrélée à la surface spécifique ; en effet les performances catalytiques des catalyseurs à 4% en Ag sont supérieures à celles à 1% en Ag bien que leurs surfaces spécifiques soient plus faibles.

II.5.1.2. Effet du temps de réaction :

Tableau V.14: Effet du temps de réaction sur les performances catalytiques en oxydation du cyclohexane des catalyseurs mésoporeux Ag/ Mn_xO_y .

Catalyseur	Temps (h)	X (%)	S _{ol} (%)	S _{one} (%)	S _{sous-produit} (%)
4%-Ag/ Mn_xO_y -WI	3	16,3	34,1	64,2	1,7
	8	37,8	29,4	68,1	2,5
	14	48,9	27,8	67,3	4,9
4%-Ag/ Mn_xO_y -DPU	3	13,8	40,3	57,8	1,9
	8	24,4	30,7	66,5	2,8
	14	31,6	29,2	64,4	6,4
4%-Ag/ Mn_xO_y -IRC	3	12,1	35,7	62,1	2,2
	8	29,8	26,3	70,8	2,9
	14	38,5	28,1	66,3	5,6

Condition : système anhydre, $m_{cat} = 0,1g$, $T = 100^\circ C$, $(TBHP/C_6H_{12}) = 2$.

La variation de la conversion ainsi que les sélectivités en fonction de la variation du temps de la réaction sont présentées dans le tableau V.14 ; Il ressort clairement de ce tableau comme pour les manganosilicates mésoporeux que la conversion du cyclohexane augmente avec le temps de réaction et une conversion optimale est atteinte à un temps de réaction de 14 h et ceci quelle que soit la stratégie de synthèse des catalyseurs ; sur le catalyseur optimal 4%-Ag/ Mn_xO_y -WI, la conversion augmente de 16,3% à 37,8% lorsque le temps de réaction passe de 3 h à 8 h et atteint 48,9 % après 14 h de réaction. Quant à la sélectivité en cyclohexanone, elle augmente également avec le temps de réaction et atteint une valeur optimale à un temps de réaction de 8 h, elle diminue légèrement au-delà suite à des réactions secondaires conduisant à des sous-produits. L'accroissement de la sélectivité en cyclohexanone avec le temps de réaction a également été observé sur les manganosilicates mésoporeux et peut être attribuée à l'oxydation secondaire du cyclohexanol en cyclohexanone ce qui est en accord avec les résultats reportés par d'autres auteurs [58, 72, 82]. Il est à noter que l'augmentation du temps de réaction jusqu'à 14 heures n'a

pas une grande influence sur la sélectivité globale en mélange « cyclohexanol-cyclohexanone », ce qui indique qu'il n'y pas une forte sur-oxydation en d'autres produits tels que le n-hexanal et l'acide adipique et d'autres produits, ces catalyseurs sont donc très sélectifs envers le cyclohexanol et la cyclohexanone. La sélectivité globale en mélange « cyclohexanol-cyclohexanone » sur le catalyseur 4%-Ag/Mn_xO_y-WI est de 98,3% à 3 heures de réaction et atteint 95,1% après 14 heures de réaction.

Il a été reporté que l'oxydation du cyclohexane catalysé par l'oxyde de manganèse poreux en présence du TBHP comme oxydant conduit outre le cyclohexanol et la cyclohexanone à la formation du *t*-butylcyclohexylperoxide (TBCHP) [59, 64] et du Cyclohexylhydroperoxide (CHHP) [60, 64, 65]. Etant donné que le CHHP est un intermédiaire instable à 100°C [60] sa présence peut être exclue.

II.5.1.3. Effet de la masse du catalyseur :

Nous avons également exploré l'effet de la masse du catalyseur sur la réaction d'oxydation du cyclohexane (tableau V.15).

Tableau V.15: Effet de la masse du catalyseur sur les performances catalytiques en oxydation du cyclohexane des catalyseurs mésoporeux Ag/Mn_xO_y.

Catalyseur	m _{catalyseur} (g)	X (%)	S _{ol} (%)	S _{one} (%)	S _{sous-produit} (%)
4%-Ag/Mn _x O _y -WI	0,03	14,4	36,5	61,4	2,1
	0,05	29,7	35,4	63,1	1,5
	0,10	37,8	29,4	68,1	2,5
4%-Ag/Mn _x O _y -DPU	0,03	8,2	38,3	59,8	1,9
	0,05	14,3	32,2	65,1	2,7
	0,10	24,4	30,7	66,5	2,8
4%-Ag/Mn _x O _y -IRC	0,03	9,2	29,5	68,8	1,7
	0,05	13,4	25,4	71,5	3,1
	0,10	29,8	26,3	70,8	2,9

Condition : système anhydre, T= 100°C, t=8 heures, (TBHP/C₆H₁₂)=2.

Il ressort du tableau V.15 que quelle que soit la stratégie de synthèse des catalyseurs la conversion augmente quand la masse du catalyseur augmente ce qui est attribué à l'augmentation du nombre total de sites catalytiques actifs disponibles pour la réaction [26, 73, 83, 92, 93]. La conversion maximale est obtenue en prenant 0,1 g de catalyseur. Ce résultat suggère que

l'oxydation du cyclohexane est une réaction radicalaire, la vitesse de production de radicaux dans le mélange réactionnel augmente à mesure que la quantité de catalyseur augmente [84].

Il est important de noter que la sélectivité en mélange « cyclohexanol-cyclohexanone » n'est pratiquement pas affecté. 4%-Ag/Mn_xO_y-WI est le plu actif et les meilleures performances étant obtenues pour une masse de catalyseur de 0,1 g ; une conversion du cyclohexanol de 37,8% et une sélectivité de 97,5% en mélange cyclohexanol-cyclohexanone sont obtenues sur ce catalyseur.

II.5.1.4. Etude de la stabilité des catalyseurs Ag/Mn_xO_y :

L'étude de la stabilité du catalyseur a été effectuée sur le catalyseur optimal 4%-Ag/Mn_xO_y-WI (tableau V.16) ; il a été testé au cours de quatre cycles successifs selon le protocole décrit en II.2.6.

Le tableau V.16 montre que les performances catalytiques de 4%-Ag/Mn_xO_y-WI sont maintenues après 4 cycles successifs montrant ainsi la bonne stabilité de ce catalyseur. Acharyya et al. [67] ont attribué la stabilité observée sur le catalyseur Ag/Mn₃O₄ à l'interaction synergique entre l'argent et le manganèse, cette forte interaction empêche les nanoparticules d'Ag d'être lixiviées du catalyseur.

Tableau V.16 : Etude de la stabilité du catalyseur Ag/Mn_xO_y-WI.

CATALYSEUR	Cycle	X (%)	S _{ol} (%)	S _{one} (%)	S _{sous-produit} (%)
4%-Ag/Mn _x O _y -WI	1	37,8	29,4	68,1	2,5
	2	35,5	27,2	70,9	1,9
	3	34,2	28,6	69,3	2,1
	4	33,9	26,9	70,2	2,9

Condition : système anhydre, m_{catalyseur} = 0,1g , T= 100°C, t=8 heures, (TBHP/C₆H₁₂)=2.

II.5.2. Oxydation du cyclohexane sur les catalyseurs mésoporeux Ag/SBA-15:

Les activités catalytiques des catalyseurs mésoporeux Ag/SBA-15 préparés via différentes stratégies de synthèse (WI, DPU, IRC) ont été évaluées dans l'oxydation en phase liquide du cyclohexane. La conversion du cyclohexane et les sélectivités en cyclohexanol, cyclohexanone pour chaque catalyseur sont données dans le tableau V.17.

Les catalyseurs Ag/SBA-15 sont actifs dans l'oxydation du cyclohexane et sont sélectifs en cyclohexanol et cyclohexanone. L'activité catalytique comme pour les catalyseurs Ag/Mn_xO_x est accrue après dopage à l'argent et ceci d'autant plus que la teneur en Ag est élevée; il faut cependant noter que ces catalyseurs sont moins actifs que ceux supportés sur l'oxyde de

manganèse mésoporeux . Le classement des activités des catalyseurs par ordre décroissant est le suivant : 4%-Ag/SBA-15-WI>4%-Ag/SBA-DPU>4%-Ag/SBA-IRC>1%-Ag/SBA-15-WI> 1%-Ag/SBA-15-IRC>1%-Ag/SBA-15-DPU. Cette différence d'activité pourrait être attribuée à plusieurs paramètres tels que la dispersion et la géométrie des nanoparticules d'argent. Comme pour les catalyseurs à base d'argent supporté sur l'oxyde de manganèse c'est le catalyseur préparé par imprégnation et à 4% en Ag (4%-Ag/SBA-15-WI) qui est le plus actif des catalyseurs préparés, une conversion de 18,4% est obtenue sur ce catalyseur. Il est à noter que la teneur en Ag n'a pas une grande influence sur la sélectivité globale en mélange « cyclohexanol-cyclohexanone » ; elle passe de 94,4 % à 95,2 % quand la teneur en Ag varie de 1% à 4% sur le catalyseur optimal.

Il ressort du tableau V.17 que bien que le catalyseur 4%-Ag/SBA-15-DPU ait la même teneur en argent et les mêmes espèces actives il est moins actif que le catalyseur 4%-Ag/SBA-15-WI ce qui pourrait être attribué à une meilleure dispersion de ces espèces dans ce dernier catalyseur.

Il ressort de ce même tableau que l'activité catalytique n'est pas corrélée à la surface spécifique ; en effet les performances catalytiques des catalyseurs à 4% en Ag sont supérieures à celles à 1% en Ag bien que leurs surfaces spécifiques soient plus faibles.

Tableau V.17 : Performances catalytiques en oxydation du cyclohexane des catalyseurs mésoporeux Ag/SBA-15.

Catalyseur	Ag%	S _{BET} (m ² /g)	Espèces active en Ag	X(%)	S _{oi} (%)	S _{onc} (%)	S _{sous-produit} (%)
Ag/SBA-15-WI	1	537	Ag ⁺ , Ag _m ^{δ+} , Ag _n , Ag ⁰ NP	11,6	32,1	62,3	5,6
	4	419	Ag ⁺ , Ag _m ^{δ+} , Ag _n , Ag-NP	18,4	38,4	56,8	4,8
Ag/SBA-15-DPU	1	594	Ag ⁺ , Ag _m ^{δ+} , Ag _n , Ag ⁰ NP	8,9	49,7	46,2	4,1
	4	433	Ag ⁺ , Ag _m ^{δ+} , Ag _n , Ag ⁰ NP	15,6	41,2	53,5	5,3
Ag/SBA-15-IRC	1	596	Ag _m ^{δ+} , Ag _n , Ag ⁰ NP	9,3	48,7	48,1	3,2
	4	355	Ag _m ^{δ+} , Ag _n , Ag ⁰ NP	13,5	43,3	51,2	5,5

Condition : système anhydre, m_{catalyseur} = 0,1g , T= 100°C, t=8 heures, (TBHP/C₆H₁₂)=2.

Ag_m^{δ+}, Ag_n : clusters d'argent.

Ag⁰NP: nanoparticule d'argent métallique.

II.5.3. Comparaison entre les performances des catalyseurs optimaux de chaque série de catalyseurs :

Les performances des catalyseurs optimaux MnSM(20), CoSM(20), 4%-Ag/Mn_xO_y-WI et 4%-Ag/SBA-15-WI dans la réaction d'oxydation du cyclohexane sont résumées dans le tableau V.18.

Tableau V.18: Comparaison entre les performances des catalyseurs optimaux de chaque série de catalyseurs.

Catalyseur	S _{BET} (m ² /g)	Espèces active	X (%)	S _{ol} (%)	S _{one} (%)	S _{sous-produit} (%)
4%-Ag/Mn _x O _y -WI	85	Ag _n ; Ag-NP	37,8	29,4	68,1	2,5
MnSM(20)	508	Mn ²⁺ /Mn ³⁺	26,7	36,3	57,6	6,1
CoSM(20)	515	Co ²⁺ /Co ³⁺	22,3	26,7	68,6	4,7
4%-Ag/SBA-15-WI	419	Ag ⁺ , Ag _m ^{δ+} , Ag _n , Ag-NP	18,4	38,4	56,8	4,8

Condition : système anhydre, m_{catalyseur}=0,1g, T= 100°C, t=8 heures, (TBHP/C₆H₁₂)=2.

Le tableau V.18 montre que l'activité des catalyseurs optimaux de chacune des 4 séries suit l'ordre décroissant suivant : 4%-Ag/Mn_xO_y-WI>MnSM(20)>CoSM(20)> 4% Ag/SBA-15-WI. Le catalyseur optimal synthétisé au cours de ce travail est donc 4%-Ag/Mn_xO_y-WI ce qui est attribué à un effet de synergie entre les espèces d'argent et celles de manganèse.

Conclusion :

Les matériaux manganosilicates, Ag/Mn_xO_y et Ag/SBA-15 mésoporeux préparés via différentes stratégies de synthèse, sont actifs dans la réaction d'oxydation du cyclohexane et sont très sélectifs en mélange cyclohexanol-cyclohexanone et ceci en présence du TBHP comme agent oxydant.

En outre, l'activité catalytique de ces matériaux dépend de la stratégie de synthèse, de la teneur en métal et des conditions opératoires:

- Les catalyseurs manganosilicates mésoporeux préparés à pH=6 sont plus actifs dans la réaction d'oxydation du cyclohexane que les catalyseurs préparés à pH=3, ce qui est attribué à la forte teneur en espèces actives incorporées dans les matériaux synthétisés à pH=6.
- La conversion du cyclohexane est exaltée avec l'augmentation de la teneur en Mn dans les catalyseurs Mn-SBA-15 (pH=3 et 6) et MnSM ce qui a été attribué à l'augmentation des sites actifs. Un comportement opposé est observé pour les matériaux préparés par imprégnation ; les espèces actives étant de même nature dans les 2 catalyseurs et leurs

surfaces spécifiques étant comparables, ce résultat pourrait être attribué à une meilleure dispersion des sites actifs à faible teneur en Mn ce qui entrainerait une meilleure activité.

- Les performances catalytiques des manganosilicates mésoporeux (Si/Mn=20) dans l'oxydation du cyclohexane sont exaltées en présence du TBHP exempt d'eau ; en outre la conversion du cyclohexane augmente lorsque le rapport molaire cyclohexane/TBHP passe de 1:1 à 1:2 c'est-à-dire lorsque la concentration en oxydant double.
- Quelle que soit la stratégie de synthèse des catalyseurs la conversion augmente quand la masse du catalyseur augmente. Il est important de noter que la sélectivité en mélange cyclohexanol-cyclohexanone n'est pratiquement pas affectée. Les meilleures performances étant obtenues pour une masse de catalyseur de 0,1 g.
- Parmi les manganosilicates et cobalt silicates mésoporeux synthétisés le catalyseur MnSM(20) s'est révélé le plus actif avec une conversion et une sélectivité en mélange « ol-one » respectivement de 26,7% et 93,1% après 8 h de réaction. Ce matériau combine les avantages des zéolithes et celles des matériaux mésoporeux. Ce catalyseur est très stable et agit comme un catalyseur purement hétérogène.
- Le dopage à l'argent de Mn_xO_y et SBA-15 exalte leurs activités catalytiques et ceci d'autant plus que la teneur en Ag est élevé.
- L'activité des catalyseurs optimaux de chacune des 4 séries suit l'ordre décroissant suivant: 4%-Ag/ Mn_xO_y -WI > MnSM(20) > CoSM(20) > 4%-Ag/SBA-15-WI. Le catalyseur optimal synthétisé au cours de ce travail est donc 4%-Ag/ Mn_xO_y -WI ce qui est attribué à un effet de synergie entre les espèces d'argent et celles de manganèse et probablement à une meilleure dispersion des espèces actives.
- En outre, le catalyseur optimal 4%-Ag/ Mn_xO_y -WI mésoporeux est très stable et agit comme un catalyseur purement hétérogène, c'est un candidat potentiel pour l'oxydation en phase liquide de grosses molécules.

Références bibliographiques:

- [1] J.M. Thomas, R. Raja, *Chemical Communications* (2001) 675-687.
- [2] W.L. Faith, B.D. Keyes, R.L. Clark, “*Industrial Chemicals*” 2^{ème} ed. Wiley, New York (1957).
- [3] I.V. Berezin, E.T. Denisov, N.M. Emanue, “*Oxidation of Cyclohexane*”, Pergamon, New York (1968).
- [4] S.B. Chandalia, “*Oxidation of Hydrocarbons*”, 1^{ère} ed. Sevak, Bombay (1977).
- [5] M.T. Musser, “*Encyclopedia of Industrial Chemistry*”, VCH, Weinheim (1987).
- [6] H.J.H. Weissermel, “*Industrial Organic Chemistry*”, 3^{ème} ed. VCH, Weinheim (1997).
- [7] U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R.S. Da Cruz, M.C. Guerreiro, D. Mandelli, E.V. Spinacé, E.L. Pires, *Applied Catalysis A: General* 211 (2001) 1-17.
- [8] U. Schuchardt, W.A. Carvalho, E.V. Spinacé, *Synlett*, 1993 (1993) 713-718.
- [9] T. Tatsumi, M. Nakamura, S. Negishi, H. Tominaga, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1990) 476-477.
- [10] J.S. Reddy, S. Sivasanker, *Catalysis Letters* 11 (1991) 241-244.
- [11] P. Concepción, A. Corma, J.L. Nieto, J. Pérez-Pariente, *Applied Catalysis A: General* 143 (1996) 17-28.
- [12] W.A. Carvalho, P.B. Varaldo, M. Wallau, U. Schuchardt, *Zeolites* 18 (1997) 408-416.
- [13] I. Belkhir, A. Germain, F. Fajula, E. Fache, *Journal of the Chemical Society* 94 (1998) 1761-1764.
- [14] N. Perkas, Y. Kolytyn, O. Palchik, A. Gedanken, S. Chandrasekaran, *Applied Catalysis A: General* 209 (2001) 125-130.
- [15] E.L. Pires, J.C. Magalhães, U. Schuchardt, *Applied Catalysis A: General* 203 (2000) 231-237.
- [16] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, *U.S. Patents* 4410501 (1983) 1-8.
- [17] M.G. Clerici, *Applied Catalysis* 68 (1991) 249-261.
- [18] P. Wu, P. Bai, K.P. Loh, X. Zhao, *Catalysis Today* 158 (2010) 220-227.
- [19] G. Lü, R. Zhao, G. Qian, Y. Qi, X. Wang, J. Suo, *Catalysis Letters* 97 (2004) 115-118.
- [20] S.E. Dapurkar, A. Sakthivel, P. Selvam, *New Journal of Chemistry* 27 (2003) 1184-1190.
- [21] S. Samanta, N. Mal, A. Bhaumik, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 236 (2005) 7-11.
- [22] H. Zhao, J. Zhou, H. Luo, C. Zeng, D. Li, Y. Liu, *Catalysis Letters* 108 (2006) 49-54.
- [23] S.S. Reddy, B.D. Raju, A. Padmasri, P.S. Prakash, K.R. Rao, *Catalysis Today* 141 (2009) 61-65.

- [24] J.Y. Wang, F.Y. Zhao, R.J. Liu, Y.Q. Hu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 279 (2008) 153-158.
- [25] E.V. Spinace, H.O. Pastore, U. Schuchardt, *Journal of Catalysis* 157 (1995) 631-635.
- [26] W.J. Zhou, R. Wischert, K. Xue, Y.T. Zheng, B. Albela, L. Bonneviot, J.M. Clacens, F. De Campo, M. Titus, P. Wu, *American Chemical Society Catalysis* 4 (2013) 53-62.
- [27] W. Jianying, Z. Hua, X. ZHANG, L. Runjing, H. Yongqi, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 16 (2008) 373-375.
- [28] H. Yongqi, W. Jianying, Z. Ruihong, L. Yumin, L. Runjing, L. Yongdan, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 17 (2009) 407-411.
- [29] V. Cimpeanu, V. Pârvulescu, V. Parvulescu, J. Thompson, C. Hardacre, *Catalysis Today* 117 (2006) 126-132.
- [30] E.L. Pires, M. Wallau, U. Schuchardt, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 136 (1998) 69-74.
- [31] E.L. Pires, M. Wallau, U. Schuchardt, *Studies in Surface Science and Catalysis* (1997) 1025-1027.
- [32] H.X. Yuan, Q.H. Xia, H.J. Zhan, X.H. Lu, K.X. Su, *Applied Catalysis A: General* 304 (2006) 178-184.
- [33] X. Zhou, H. Chen, X. Cui, Z. Hua, Y. Chen, Y. Zhu, Y. Song, Y. Gong, J. Shi, *Applied Catalysis A: General* 451 (2013) 112-119.
- [34] X. Niu, J. Li, L. Zhang, Z. Lei, X. Zhao, C. Yang, *The Royal Society of Chemistry, Advances* 7 (2017) 50619-50625.
- [35] A. Sakthivel, P. Selvam, *Journal of Catalysis* 211 (2002) 134-143.
- [36] S. Dapurkar, A. Sakthivel, P. Selvam, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 223 (2004) 241-250.
- [37] N. Pal, M. Pramanik, A. Bhaumik, M. Ali, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 392 (2014) 299-307.
- [38] W. Yao, Y. Chen, L. Min, H. Fang, Z. Yan, H. Wang, J. Wang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 246 (2006) 162-166.
- [39] Y. Fu, W. Zhan, Y. Guo, Y. Wang, X. Liu, Y. Guo, Y. Wang, G. Lu, *Microporous and Mesoporous Materials* 214 (2015) 101-107.
- [40] P. Khirsariya, A. Upadyay, R.K. Mewada, *Indian Institute of Chemical Engineers* (2013) 1-4.
- [41] C. Chen, L. Zhou, Q. Zhang, H. Ma, H. Miao, *Nanotechnology* 18 (2007) 215603-5.

- [42] C. Chen, Q. Zhang, M. Hong, G. Jin, S. Zhiqiang, X. Jie, *Chinese Journal of Catalysis* 29 (2008) 4-6.
- [43] J. Li, Y. Shi, L. Xu, G. Lu, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49 (2010) 5392-5399.
- [44] R. Anand, M. Hamdy, P. Gkourgkoulas, T. Maschmeyer, J. Jansen, U. Hanefeld, *Catalysis Today* 117 (2006) 279-283.
- [45] M. Hamdy, G. Mul, W. Wei, R. Anand, U. Hanefeld, J. Jansen, J. Moulijn, *Catalysis Today* 110 (2005) 264-271.
- [46] M.S. Hamdy, A. Ramanathan, T. Maschmeyer, U. Hanefeld, J.C. Jansen, *Chemistry European Journal* 12 (2006) 1782-1789.
- [47] R. Maheswari, R. Anand, G. Imran, *Journal of Porous Materials* 19 (2012) 283-288.
- [48] R. Anand, M.S. Hamdy, R. Parton, T. Maschmeyer, J.C. Jansen, R. Gläser, F. Kapteijn, U. Hanefeld, *Australian Journal of Chemistry* 62 (2009) 360-365.
- [49] A.A. Alshehri, A.M. Alhanash, M. Eissa, M.S. Hamdy, *Applied Catalysis A: General* 554 (2018) 71-79.
- [50] X. Liu, J. He, L. Yang, Y. Wang, S. Zhang, W. Wang, J. Wang, *Catalysis Communications* 11 (2010) 710-714.
- [51] W. Yao, H. Fang, E. Ou, J. Wang, Z. Yan, *Catalysis Communications* 7 (2006) 387-390.
- [52] X. Duan, W. Liu, L. Yue, W. Fu, M.N. Ha, J. Li, G. Lu, *Dalton Transactions* 44 (2015) 17381-17388.
- [53] F. Yao, L. Xu, J. Luo, X. Li, Y. An, C. Wan, *Korean Journal of Chemical Engineering* 35 (2018) 853-858.
- [54] P. Wu, Y. Cao, Y. Wang, W. Xing, Z. Zhong, P. Bai, Z. Yan, *Applied Surface Science* 457 (2018) 580-590.
- [55] A.P. Unnarkat, T. Sridhar, H. Wang, S.M. Mahajani, A.K. Suresh, *Catalysis Today* 310 (2018) 116-129.
- [56] L. Zhou, J. Xu, H. Miao, F. Wang, X. Li, *Applied Catalysis A: General* 292 (2005) 223-228.
- [57] X. Lu, H. Yuan, J. Lei, J. Zhang, A. Yu, D. Zhou, Q. Xia, *Indian Journal of Chemistry A* 51 (2012) 420-427.
- [58] X. Sun, X. Zhang, X. Cao, X. Zhao, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 27 (2016) 202-208.
- [59] R. Kumar, S. Sithambaram, S.L. Suib, *Journal of Catalysis* 262 (2009) 304-313.

- [60] J.Y. Wang, G. G. Xia, Y.G. Yin, S.L. Suib, C. O'Young, *Journal of Catalysis* 176 (1998) 275-284.
- [61] R.A. Leising, J. Kim, M.A. Perez, L. Que Jr, *Journal of the American Chemical Society* 115 (1993) 9524-9530.
- [62] Z. Sun, J. Xu, Z. Du, W. Zhang, *Applied Catalysis A: General* 323 (2007) 119-125.
- [63] G.A. Russell, *Journal of the American Chemical Society* 79 (1957) 3871-3877.
- [64] G.G. Xia, J.Y. Wang, N.G. Duan, Y. Ma, S. Suib, *In Shape-Selective Catalysis; Chapter 6 American Chemical Society Symposium Series* 738 (1999) 80-93.
- [65] F. Hayati, S. Chandren, H. Hamdan, H. Nur, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis* 9 (2014) 28-38.
- [66] M. Wu, W. Zhan, Y. Guo, Y. Wang, Y. Guo, X. Gong, L. Wang, G. Lu, *Chinese Journal of Catalysis* 37 (2016) 184-192.
- [67] S.S. Acharyya, S. Ghosh, S.K. Sharma, R. Bal, *New Journal of Chemistry* 40 (2016) 3812-3820.
- [68] W.A. Carvalho, M. Wallau, U. Schuchardt, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 144 (1999) 91-99.
- [69] A. Hagen, K. Schueler, F. Roessner, *Microporous and Mesoporous Materials* 51 (2002) 23-33.
- [70] F. Figueras, H. Kochkar, *Catalysis Letters* 59 (1999) 79-81.
- [71] B.R. Jermey, D.R. Cho, K.V. Bineesh, S.Y. Kim, D.W. Park, *Microporous and Mesoporous Materials* 115 (2008) 281-292.
- [72] J. Zhao, W. Wang, Y. Zhang, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 18 (2008) 441-447.
- [73] S. Khare, P. Shrivastava, *Catalysis Letters* 146 (2016) 319-332.
- [74] V. Mahdavi, M. Mardani, *Materials Chemistry and Physics* 155 (2015) 136-146.
- [75] K. Xue, B. Yang, P. Wu, *Science China Chemistry* 58 (2015) 139-147.
- [76] G. Zou, W. Zhong, Q. Xu, J. Xiao, C. Liu, Y. Li, L. Mao, S. Kirk, D. Yin, *Catalysis Communications* 58 (2015) 46-52.
- [77] N.N. Tušar, S. Laha, S. Cecowski, I. Arčon, V. Kaučič, R. Gläser, *Microporous and Mesoporous Materials* 146 (2011) 166-171.
- [78] Q. Tang, S. Hu, Y. Chen, Z. Guo, Y. Hu, Y. Chen, Y. Yang, *Microporous and Mesoporous Materials* 132 (2010) 501-509.
- [79] G. Imran, R. Maheswari, *Materials Chemistry and Physics* 161 (2015) 237-242.

- [80] Q. Zhang, Y. Wang, S. Itsuki, T. Shishido, K. Takehira, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 188 (2002) 189-200.
- [81] G. Laugel, J. Arichi, M. Moliere, A. Kiennemann, F. Garin, B. Louis, *Catalysis Today* 138 (2008) 38-42.
- [82] D. Yang, T. Wu, C. Chen, W. Guo, H. Liu, B. Han, *Green Chemistry* 19 (2017) 311-318.
- [83] C.K. Modi, P.M. Trivedi, *Arabian Journal of Chemistry* 10 (2017) 1452-1459.
- [84] S. Singha, K. Parida, A.C. Dash, *Journal of Porous Materials* 18 (2011) 707-714.
- [85] A. Singh, T. Selvam, *Applied Catalysis A: General* 143 (1996) 111-124.
- [86] G.D. Yadav, R.K. Mewada, *Chemical Engineering Research and Design* 90 (2012) 86-97.
- [87] G.D. Yadav, R.K. Mewada, *Catalysis Today* 198 (2012) 330-337.
- [88] G.D. Yadav, A.R. Yadav, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 380 (2013) 70-77.
- [89] Z. Chen, R.L. Luck, *Green Chemistry* 18 (2016) 3354-3359.
- [90] R. Lin, W.P. Liu, Y.J. Zhong, M.F. Luo, *Applied Catalysis A: General* 220 (2001) 165-171.
- [91] A.F. Shojaei, K. Tabatabaeian, M. Zanjanchi, H.F. Moafi, N. Modirpanah, *Journal of Chemical Sciences* 127 (2015) 481-491.
- [92] V. Mahdavi, H.R. Hasheminasab, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 51 (2015) 53-62.
- [93] H. Wang, R. Li, Y. Zheng, H. Chen, F. Wang, J. Ma, *Catalysis Letters* 122 (2008) 330-337.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Les objectifs de cette thèse étaient orientés vers le développement de catalyseurs mésoporeux présentant un potentiel dans l'oxydation en phase liquide du cyclohexane en présence du TBHP sous des conditions modérées.

Ce travail de recherche est divisé en deux grands volets :

Le premier volet concerne la synthèse des matériaux Mn-SBA-15 via différentes stratégies (post-synthèse, synthèse directe à pH=3 et 6 et par assemblage de nanoparticules MnMFI autour du copolymère tribloc, de CoSM par assemblage de nanoparticules CoMFI autour du copolymère tribloc, et de l'oxyde de manganèse mésoporeux Mn_xO_y en utilisant le matériau SBA-15 comme agent structurant via la voie solide-liquide cristallisation, sans solvant. Mn_xO_y et la SBA-15 ont été ensuite dopés à l'argent via différentes stratégies.

Différentes techniques, DRX, Adsorption d'azote, UV-VIS, et IR, ont été utilisées pour la caractérisation des matériaux ; nous avons montré que :

- ✓ L'introduction du manganèse via les 2 voies post-synthétique et synthèse directe à pH=3 n'entraîne pas de modification structurale du matériau SBA-15 et maintient la structure mésoscopique de ce dernier quel que soit le rapport Si/Mn (20, 60) utilisé dans ces synthèses. A l'inverse l'introduction du manganèse par synthèse hydrothermale dans un milieu à pH =6 bien supérieur à celui du point isoélectrique de la silice (pH =2) engendre une structure moins bien ordonnée que celle du matériau purement silicaté SBA-15 et celui synthétisé à pH= 3. Il est à noter que les matériaux Mn-SBA-15 préparés à pH=6 sont probablement engendrés via un mode de structuration différent de celui de la SBA-15 et Mn-SBA-15 synthétisés à pH =3.
- ✓ La structure mésoscopique du matériau SBA-15 est maintenue pour les MnSM(n) et CoSM(n) synthétisés par assemblage de nanoparticules de MnMFI autour du surfactant neutre le copolymère tribloc $(OE)_{20}(OP)_{70}(OE)_{20}$ (OE: oxyde d'éthylène, OP: oxyde de propylène) en milieu acide. Il faut cependant noter que les surfaces spécifiques de ces matériaux sont plus faibles que celle de la SBA-15 ce qui peut s'expliquer par le fait que les MnSM(n) et CoSM(n) sont moins bien ordonnés que la SBA-15. Notons également que les surfaces spécifiques des MnSM(n) sont plus faibles que celles des Mn-SBA-15(n) préparés à pH=3 et comparables à celles des MnSBA-15 (n) préparés à pH=6. Il est important de noter que les parois des MnSM(n) et CoSM(n) renferment des unités de zéolithe MFI ce qui va conférer à ces matériaux une meilleure stabilité hydrothermique faisant de ces matériaux des catalyseurs potentiels dans diverses applications notamment

en catalyse d'oxydation en phase liquide ; cette meilleure stabilité va sans doute diminuer la lixiviation des espèces actives ; la lixiviation des espèces actives constitue l'une des principales limitations de la catalyse hétérogène en phase liquide et tout particulièrement pour l'oxydation étant donné les fortes propriétés complexantes et solvolytiques des oxydants (H_2O_2 , $ROOH$).

- ✓ Les manganosilicates mésoporeux synthétisés par voie directe à $pH=3$, $pH=6$ et par assemblage de nanoparticules de MnMFI autour du surfactant neutre le copolymère tribloc renferment Mn^{3+} et Mn^{2+} . Par contre les manganosilicates mésoporeux préparés par voie post-synthétique renferment Mn^{4+} et Mn^{3+} .
- ✓ La synthèse de l'oxyde de manganèse par nanomoulage en utilisant la SBA-15 comme agent structurant conduit à un matériau mésoporeux moins bien ordonné que la SBA-15 et de surface spécifique bien inférieure; Il faut cependant noter que l'intérêt pratique de ce type de matériau réside dans le fait que la charpente mésoporeuse en fait un catalyseur autosupporté et donc nul besoin d'un support additionnel et par conséquent les propriétés catalytiques ne seront pas réduites.
- ✓ La structure mésoporeuse de Mn_xO_y et de la SBA-15 est maintenue après introduction de l'Ag et après calcination et ceci quels que soient la stratégie de synthèse et le pourcentage massique en argent utilisé.
- ✓ Les surfaces spécifiques et les volumes poreux des catalyseurs après dopage à l'argent de la SBA-15 diminuent de façon beaucoup plus importante que pour les catalyseurs Ag/Mn_xO_y ; cette diminution est encore plus marquée pour le catalyseur 4%-Ag/SBA-15-IRC. Cette diminution importante pourrait être attribuée au blocage partiel des pores par les particules d'argent et à une perte partielle de l'ordre à longue distance de la SBA-15.
- ✓ Les dispersions des particules d'Ag dans les catalyseurs à 1% Ag supporté sur l'oxyde de manganèse mésoporeux et dans les catalyseurs 4%-Ag/SBA-15-DPU et 4%-Ag/SBA-15-WI sont plus élevées que celles des catalyseurs à 4%-Ag/ Mn_xO_y , 4%-Ag/SBA-15-IRC. Une caractérisation par microscopie électronique est indispensable pour confirmer ce résultat.

Le deuxième volet de ce travail est l'étude de l'oxydation du cyclohexane en phase liquide en présence du TBHP comme agent oxydant sur les catalyseurs mésoporeux synthétisés au cours de ce travail. Les matériaux manganosilicates, Ag/Mn_xO_y et $Ag/SBA-15$ mésoporeux préparés via différentes stratégies de synthèse, sont actifs dans la réaction d'oxydation du cyclohexane et sont

très sélectifs en mélange « cyclohexanol-cyclohexanone » et ceci en présence du TBHP comme agent oxydant.

En outre, l'activité catalytique de ces matériaux dépend de la stratégie de synthèse, de la teneur en métal et des conditions opératoires:

- ✓ Les catalyseurs manganosilicates mésoporeux préparés à pH=6 sont plus actifs dans la réaction d'oxydation du cyclohexane que les catalyseurs préparés à pH=3, ce qui est attribué à la forte teneur en espèces actives incorporée dans les matériaux synthétisés à pH=6.
- ✓ La conversion du cyclohexane est exaltée avec l'augmentation de la teneur en Mn dans les catalyseurs Mn-SBA-15 (pH=3 et 6) et MnSM ce qui a été attribué à l'augmentation des sites actifs. Un comportement opposé est observé pour les matériaux préparés par imprégnation ; les espèces actives étant de même nature dans les 2 catalyseurs et leurs surfaces spécifiques étant comparables, ce résultat pourrait être attribué à une meilleure dispersion des sites actifs à faible teneur en Mn ce qui entrainerait une meilleure activité.
- ✓ Les performances catalytiques des manganosilicates mésoporeux (Si/Mn=20) dans l'oxydation du cyclohexane sont exaltées en présence du TBHP exempt d'eau ; en outre la conversion du cyclohexane augmente lorsque le rapport molaire cyclohexane/TBHP passe de 1:1 à 1:2 c'est-à-dire lorsque la concentration en oxydant double.
- ✓ Quelle que soit la stratégie de synthèse des catalyseurs la conversion augmente quand la masse du catalyseur augmente. Il est important de noter que la sélectivité en mélange cyclohexanol-cyclohexanone n'est pratiquement pas affectée, les meilleures performances étant obtenues pour une masse de catalyseur de 0,1 g.
- ✓ Parmi les manganosilicates et cobalt silicates mésoporeux synthétisés le catalyseur MnSM(20) s'est révélé le plus actif avec une conversion et une sélectivité en mélange ol-one respectivement de 26,7% et 93,1% après 8 h de réaction. Ce matériau combine les avantages des zéolithes et celles des matériaux mésoporeux. Ce catalyseur est très stable et agit comme un catalyseur purement hétérogène.
- ✓ Le dopage à l'argent de Mn_xO_y et SBA-15 exalte leurs activités catalytiques et ceci d'autant plus que la teneur en Ag est élevée.
- ✓ L'activité des catalyseurs optimaux de chacune des 4 séries suit l'ordre décroissant suivant : 4%-Ag/ Mn_xO_y -WI > MnSM(20) > CoSM(20) > 4%-Ag/SBA-15-WI. Le catalyseur optimal synthétisé au cours de ce travail est donc 4%-Ag/ Mn_xO_y -WI ce qui est attribué à un effet de synergie entre les espèces d'argent et celles de manganèse.

- ✓ En outre, le catalyseur optimal 4%-Ag/Mn_xO_y-WI mésoporeux est très stable et agit comme un catalyseur purement hétérogène, c'est un candidat potentiel pour l'oxydation en phase liquide de grosses molécules.

Les résultats intéressants obtenus dans l'oxydation du cyclohexane en phase liquide sur Ag/Mn_xO_y nous laissent envisager d'appliquer ces matériaux dans l'oxydation en phase liquide de substrats volumineux et également dans la photodégradation des polluants organiques sous irradiation solaire et dans la production de H₂ par dissociation de l'eau sous irradiation solaire.

ملخص

ينقسم العمل في هذه الأطروحة إلى جزئين:

القسم الاول يختص بدراسة المواد الميزوبورية ذات اهمية بالغة في مجال التحفيز. نحن نهتم بتحضير المواد الميزوبورية من نوع SBA-15 التي تحتوي على المنغيز بواسطة مختلف انواع التحضير: سيليكات الكوبالت بطريقة تجميع دقائق نانومترية (CoS1) حول الكوبوليمار الثلاثي الاقسام P123; تم تحضير اوكسيد المنغيز Mn_xO_y الميزوبوري باستعمال SBA-15 كمواد بنوي بتقنية صلب - سائل - التبلور (بدون مذيب), تم بعد ذلك قمنا بعملية تحميل Mn_xO_y و SBA-15 بالفضة عبر استراتيجيات مختلفة. تبين مختلف التقنيات المستعملة في تشخيص المحفزات المحضرة , ان الخصائص التركيبية والنسجية لهذه المواد الميزوبورية تعتمد على الإستراتيجية التركيبية للمانغنوسيليكات , Ag/Mn_xO_y و $Ag/SBA-15$, والمحتوى الفضي لـ $Ag/SBA-15$ و Ag/Mn_xO_y .

القسم الثاني يتعلق بتطبيق هذه المواد في الاكسدة الانتقائية لسيكلوهيكزان في وسط سائل. قمنا بدراسة العوامل المؤثرة على هذا التفاعل و كذا طرق تحضير المحفزات على الفعالية و الانتقائية للمحفزات المذكورة سالفًا. جميع المواد المحفزة هي انتقائية للسيكلوهكسانون و السيكلوهكسانول. يمكن أن يعزى أفضل نشاط لـ Ag/Mn_xO_y -4% إلى تأثير تآزري بين Ag و Mn. علاوة على ذلك , هذا المحفز مستقر للغاية 4 دورات من إعادة الاستخدام , مما يجعله مرشحًا محتملاً لأكسدة الجزيئات الكبيرة.

الكلمات المفتاحية: SBA-15 , مانغنوسيليكات , سيليكات الكوبالت , أكسيد المنغيز , الاكسدة الانتقائية لسيكلوهيكزان

Résumé

Ce travail de thèse est divisé en deux volets :

Le premier volet est une contribution à l'étude de matériaux mésoporeux présentant un potentiel principalement dans l'oxydation sélective hétérogène. Nous nous sommes intéressés à la synthèse de matériaux mésoporeux : manganosilicates de type SBA-15 via différentes stratégies, Cobalt silicates par assemblage de nanoparticules CoS1 autour du copolymère tribloc P123 et de l'oxyde de manganèse Mn_xO_y en utilisant le matériau SBA-15 comme agent structurant via la voie solide-liquide cristallisation. Mn_xO_y et la SBA-15 ont été ensuite dopés à l'argent via différentes stratégies.

Cette étude montre clairement que les propriétés structurales et texturales de ces matériaux mésoporeux dépendent de la stratégie de synthèse pour les manganosilicates, $Ag/SBA-15$ et Ag/Mn_xO_y , et de la teneur en argent pour $Ag/SBA-15$ et Ag/Mn_xO_y .

Le deuxième volet concerne l'application des catalyseurs préparés dans l'oxydation sélective du cyclohexane en phase liquide. Nous avons étudié l'influence des paramètres réactionnels, de la stratégie de synthèse des catalyseurs et celle de la teneur en argent sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs préparés. Tous les catalyseurs sont sélectifs envers la cyclohexanone et le cyclohexanol. La meilleure activité de Ag/Mn_xO_y -4% pourrait être attribuée à un effet de synergie entre les espèces d'Ag et Mn. De plus ce catalyseur est très stable après 4 cycles de réutilisation ce qui en fait un candidat potentiel pour l'oxydation de molécules volumineuses.

Mots clés : SBA-15, manganosilicates, cobalt silicates, oxyde de manganèse, mésoporeux, oxydation, cyclohexane

Abstract

This Thesis has been divided in the study of two main topics.

The first part was devoted to the study of mesoporous materials which present a potential mainly in the heterogeneous selective oxidation. We gave a particular attention to the synthesis of mesoporous materials: manganosilicates of SBA-15 type via different strategies, cobalt silicates by assembly of preformed CoS-1 precursors with triblock copolymer P123 in strong acidic media by a two steps procedure, and manganese oxide Mn_xO_y by the nanocasting route using SBA-15 material as hard template via a solid-liquid route crystallization. Mn_xO_y and SBA-15 were then doped with Ag via different strategies. This study clearly shows that the structural and textural properties of these mesoporous materials depend on the synthesis strategy of manganosilicates, $Ag/SBA-15$ and Ag/Mn_xO_y , and the silver loading for $Ag/SBA-15$ and Ag/Mn_xO_y .

The second part of this Thesis was the evaluation of these materials in the cyclohexane oxidation in the liquid phase. We have studied the influence of different reaction parameters, the catalysts synthesis strategy and the silver loading in terms of activity and selectivity of prepared catalysts. All the catalysts are selective towards cyclohexanone and cyclohexanol. The highest activity of Ag/Mn_xO_y -4% could be ascribed to the synergetic effect between Ag and Mn species. Moreover this catalyst is very stable after four cycles of reuse; therefore, it is of much interest as a potential catalyst for the selective oxidation of bulky molecules.

Key words

SBA-15, manganosilicates, cobalt silicates, manganese oxide, mesoporous, oxidation, cyclohexane